

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-160427
(43)Date of publication of application : 12.06.2001

(51)Int.Cl. H01M 14/00
H01L 31/04

(21)Application number : 2000-288872 (71)Applicant : TOSHIBA CORP
(22)Date of filing : 22.09.2000 (72)Inventor : MIKOSHIBA SATOSHI
SUMINO HIROYASU
YONEZU MAKI
HAYASE SHUJI

(30)Priority
Priority number : 11269762 Priority date : 24.09.1999 Priority country : JP

(54) ELECTROLYTE COMPOSITION, PHOTSENSITIZATION TYPE SOLAR BATTERY AND MANUFACTURING METHOD OF PHOTSENSITIZATION TYPE SOLAR BATTERY

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide electrolyte composition in which energy conversion efficiency of solar battery can be improved, and further, in which a high energy conversion efficiency can be obtained when the solar battery is used in the environment of higher temperatures.

SOLUTION: The electrolyte is equipped with an electrolyte containing at least one kind of imidazolium salt selected from the group composed of 1- methyl-3-propylimidazolium iodide, 1-methyl-3-isopropylimidazolium iodide, 1- methyl-3-butylimidazolium iodide, 1-methyl-3-isobutylimidazolium iodide and 1-methyl-3-s-butylimidazolium iodide, halogen-containing compound and a compound which contains at least one kind of element selected from the group composed of N, P and S and which is possible to form an onium salt with the halogen-containing compound.

LEGAL STATUS

25.07.2002

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-160427

(P2001-160427A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト* (参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2000-288872(P2000-288872)

(71) 出願人 000003078

(22) 出願日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(31) 優先権主張番号 特願平11-269762

(72) 発明者 御子柴 智

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

(32) 優先日 平成11年9月24日 (1999.9.24)

式会社東芝研究開発センター内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 角野 裕康

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質組成物、光増感型太陽電池及び光増感型太陽電池の製造方法

(57) 【要約】

【 과제 】 태양전지의 에너지 변환 효율을 향상한 것이 가능하고, 또한 태양전지를 고온 환경하에서 사용한 때에도 높은 에너지 변환 효율이 얻는 것이 가능한 전해질 조성물을 제공한 것을 목적으로 한다.

【 해결 수단 】 1 - 메틸 3 - 푸로필이미다조리움아이오다이드, 1 - 메틸 3 - 이소푸로필이미다조리움아이오다이드, 1 - 메틸 3 - 부틸이미다조리움아이오다이드, 1 - 메틸 3 - 이소부틸이미다조리움아이오다이드 및 1 - 메틸 3 - s 부틸이미다조리움아이오다이드로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 이미다조륨 염을 포함한 전해질과, 할로겐 함유 화합물과, 상기 할로겐 함유 화합물과 오늄(onium)염을 형성한 것이 가능하다. N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 포함한 화합물을 구비한 것을 특징으로 한다.

【특허 청구의 범위】

【 청구항 1 】 1 - 메틸 3 - 푸로필이미다조리움아이오다이드, 1 - 메틸 3 - 이소푸로필이미다조리움아이오다이드, 1 - 메틸 3 - 부틸이미다조리움아이오다이드, 1 - 메틸 3 - 이소부틸이미다조리움아이오다이드 및 1 - 메틸 3 - s 부틸이미다조리움아이오다이드로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 이미다조륨 염을 포함한 전해질과,

상기 전해질에 용해된 할로겐 함유 화합물과,

상기 전해질에 용해되고, 또한 상기 할로겐 함유 화합물과 오늄(onium)염을 형성한 것이 가능하다. N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 포함한 화합물을 구비한 것을 특징으로 한 전해질 조성물.

【 청구항 2 】 상기 N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 포함한 화합물은, 1 등급 아미노기, 2 등급 아미노기, 3 등급 아미노기 및 포스핀 기 ($-PH_2$) 로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 기를 갖는 것을 특징으로 한 청구항 1 기재된 전해질 조성물.

【청구항 3】 상기 N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 포함한 화합물은, 트리스 2-아미노 에틸 아민, 폴리 디알릴 에틸 아민, 폴리 알릴 디메틸 아민, 폴리 디메틸 알릴 아민, 폴리 알릴 아민, 폴리 디메틸 아미노 에틸 메틸 메타크릴레이트, 폴리 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 페닐 디페닐 포스핀, 1, 2-페닐렌 비스 포스핀, 1, 3-비스 (디페닐 포스피노) 프로판, 1, 5-비스 (디페닐 포스피노) 펜 텐, 비스 (메틸 티오) 메탄, 1, 1-비스 (메틸 티오) - 2-니트로 에틸렌, (지) 에틸 술피드, 폴리비닐 페닐 페닐 티오에테르 및 에틸 (비스 에틸 티오) 아세테이트로 된 군으로부터 선택된 1 종 이상의 화합물인 것을 특징으로 한 청구항 1 기재된 전해질 조성물.

【청구항 4】 또한 유기 용매가 함유되고 있는 것을 특징으로 한 청구항 1 기재된 전해질 조성물.

【청구항 5】 상기 유기 용매의 함유량이 65 중량%이하인 것을 특징으로 한 청구항 4 기재된 전해질 조성물.

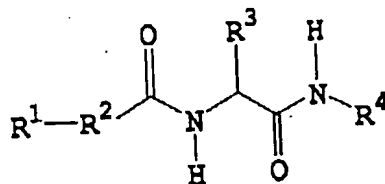
【청구항 6】 또한 물이 함유되고 있는 것을 특징으로 한 청구항 1 기재된 전해질 조성물.

【청구항 7】 물의 함유량은, 상기 이미다조류 염과의 함계량을 100 중량%라고 한 때에 10 중량%이하인 것을 특징으로 한 청구항 6 기재된 전해질 조성물.

【청구항 8】 물의 함유량은, 상기 이미다조류 염과의 함계량을 100 중량%라고 한 때에 0.01 중량%이상, 10 중량%이하인 것을 특징으로 한 청구항 6 기재된 전해질 조성물.

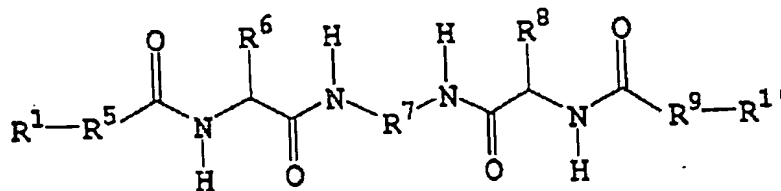
【청구항 9】 상기 할로겐 함유 화합물은, 하기 화 1 ~ 화 7 에 나타내는 화합물보다(부터) 선택된 적어도 1 종류로부터 구성된 것을 특징으로 한 청구항 1 기재된 전해질 조성물.

【화 1】



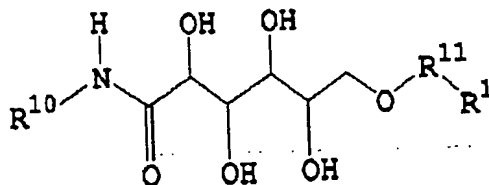
단, 상기 화 1 에 있어, 상기 R¹은, 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R²은 2 개의 유기기로, 상기 R³은 1 개의 유기기로, 상기 R⁴은 1 개의 유기기이다.

【화 2】



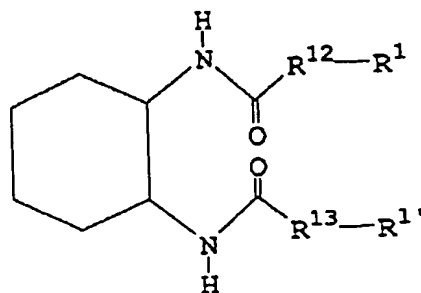
단, 상기 화 2 에 있어, 상기 R¹은, 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R^{1'}은 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R⁵은 2 개의 유기기로, 상기 R⁶은 1 개의 유기기로, 상기 R⁷은 2 개의 유기기로, 상기 R⁸은 1 개의 유기기로, 상기 R⁹은 2 개의 유기기이다.

【화 3】



단, 상기 화 3 에 있어, 상기 R¹은 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R¹⁰은 1 개의 유기기로, 상기 R¹¹은 2 개의 유기기이다.

【화 4】

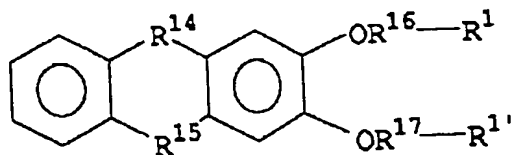


단, 상기 화 4 에 있어, 상기 R¹은 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R^{1'}은 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R¹²은

기기로, 상기 R

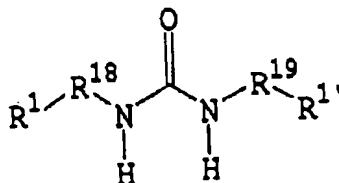
¹³은 2 값의 유기기이다.

【화 5】



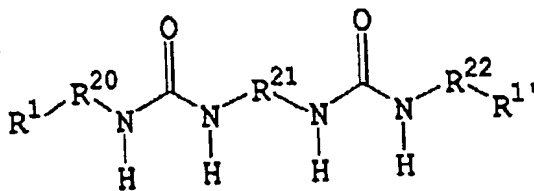
단, 상기 화 5에 있어, 상기 R¹³은 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R¹⁴은 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R¹⁵은 - (C=O) - 또는 -CH-로, 상기 R¹⁶은 2 값의 유기기로, 상기 R¹⁷은 2 값의 유기기이다.

【화 6】



단, 상기 화 6에 있어, 상기 R¹⁸은 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R¹⁹은 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R²⁰은 2 값의 유기기로, 상기 R²¹은 1 값의 유기기로, 상기 R²²은 2 값의 유기기이다.

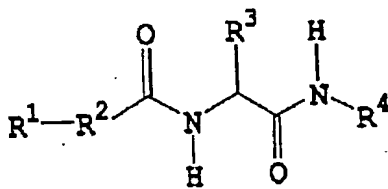
【화 7】



단, 상기 화 7에 있어, 상기 R²⁰은 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R²¹은 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R²²은 2 값의 유기기로, 상기 R²³은 1 값의 유기기로, 상기 R²⁴은 2 값의 유기기이다.

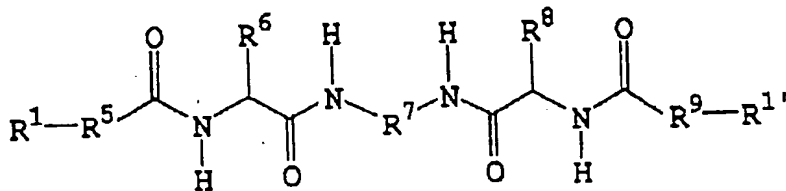
【청구항 10】 상기 N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 함유한 화합물은, 하기 화 8 ~ 화 14에 나타나는 화합물보다(부터) 선택된 적어도 1 종류로부터 구성된 것을 특징으로 한 청구항 1 기재된 전해질 조성물.

【화 8】



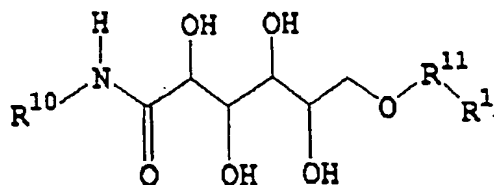
단, 상기 화 8에 있어, 상기 R¹²은 N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자를 포함한 기로, 상기 R¹³은 2 값의 유기기로, 상기 R¹⁴은 1 값의 유기기로, 상기 R¹⁵은 1 값의 유기기이다.

【화 9】



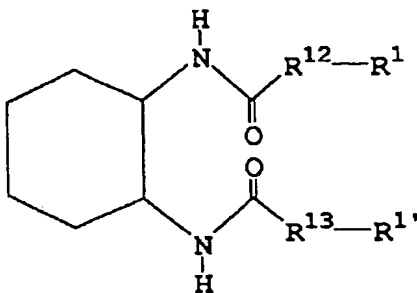
단, 상기 화 9에 있어, 상기 R¹⁶은 N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자를 포함한 기로, 상기 R¹⁷은 N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자를 포함한 기로, 상기 R¹⁸은 2 값의 유기기로, 상기 R¹⁹은 1 값의 유기기로, 상기 R²⁰은 2 값의 유기기로, 상기 R²¹은 1 값의 유기기로, 상기 R²²은 2 값의 유기기이다.

【화 10】



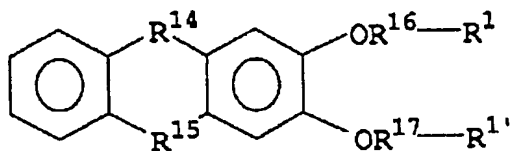
단, 상기 화 1 0에 있어, 상기 R^{10} , N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자를 포함한 기로, 상기 R^{10} 1 값의 유기기로, 상기 R^{11} 2 값의 유기기이다.

【화 1 1】



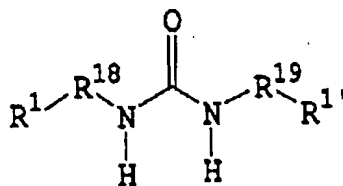
단, 상기 화 1 1에 있어, 상기 R^{12} , N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자를 포함한 기로, 상기 R^{12} 2 값의 유기기로, 상기 R^{13} 2 값의 유기기이다.

【화 1 2】



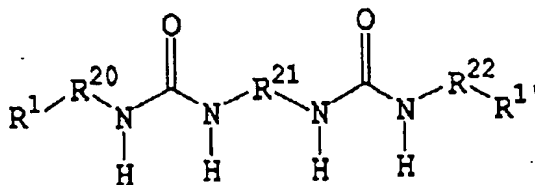
단, 상기 화 1 2에 있어, 상기 R^{14} , N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자를 포함한 기로, 상기 R^{14} - (C=O) - 또는 -CH-로, 상기 R^{15} - (C=O) - 또는 -CH-로, 상기 R^{16} 2 값의 유기기로, 상기 R^{17} 2 값의 유기기이다.

【화 1 3】



단, 상기 화 1 3에 있어, 상기 R^{18} , N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자를 포함한 기로, 상기 R^{18} 2 값의 유기기로, 상기 R^{19} 2 값의 유기기이다.

【화 1 4】



단, 상기 화 1 4에 있어, 상기 R^{20} , N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자를 포함한 기로, 상기 R^{20} 2 값의 유기기로, 상기 R^{21} 1 값의 유기기로, 상기 R^{22} 2 값의 유기기이다.

【청구항 1 1】 표면에 색소가 흡착되고 있는 n형 반도체 전극과,

상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 대향 기판과,

상기 대향 기판의 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 면에 형성된 도전막과,

N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 함유한 화합물과 할로겐 함유 화합물로부터 형성된 오늄(onium)염의 중합체와, 1-메틸 3-푸로필이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소푸로필이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-부틸이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소부틸이미다조리움아이오다이드 및 1-메틸 3-s 부틸이미다조리움아이오다이드로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 이미다조륨 염을 포함한 전해질을 함유하고, 또한 상기 도전막과 상기 n형 반도체 전극간의 전하 수송을 증정한 겔상 전해질을 구비한 것을 특징으로 한 미스마스 감형 태양전지.

【청구항 12】 상기 할로겐 함유 화합물은, 1분자 정답의 할로겐 원자수가 2개의 유기 할로겐화 물건인 것을 특징으로 한 청구항 1 기재된 미스마스 감형 태양전지.

【청구항 13】 상기 N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 함유한 화합물은, 1 등급 아미노기, 2 등급 아미노기, 3 등급 아미노기 및 포스핀 기 ($-PH_2$) 로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 기를 갖는 것을 특징으로 한 청구항 1 1 기재된 미스마스 감형 태양전지.

【청구항 14】 상기 N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 함유한 화합물은, 트리스 2 아미노 에틸 아민, 폴리 디알릴 메틸 아민, 폴리 알릴 디메틸 아민, 폴리 디메틸 알릴 아민, 폴리 알릴 아민, 폴리 디메틸 아미노 에틸 메틸 메타크릴레이트, 폴리 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 페닐 디페닐 포스핀, 1, 2-페닐렌 비스 포스핀, 1, 3-비스 (디페닐 포스피노) 프로판, 1, 5-비스 (디페닐 포스피노) 펜 텐, 비스 (메틸 티오) 메탄, 1, 1-비스 (메틸 티오) - 2-니트로 에틸렌, (지) 에틸 술피드, 폴리 비닐 페닐 페닐 티오에테르 및 에틸 (비스 에틸 티오) 아세테이트로 된 군으로부터 선택된 1 종 이상의 화합물인 것을 특징으로 한 청구항 1 1 기재된 미스마스 감형 태양전지.

【청구항 15】 상기 겔 전해질은, 또한 유기 용매를 함유한 것을 특징으로 한 청구항 1 1 기재된 미스마스 감형 태양전지.

【청구항 16】 상기 겔 전해질중의 상기 유기 용매의 함유량은, 65 중량%이하인 것을 특징으로 한 청구항 1 5 기재된 미스마스 감형 태양전지.

【청구항 17】 상기 겔 전해질중의 상기 유기 용매의 함유량은, 1 중량%이상, 20 중량%이하인 것을 특징으로 한 청구항 1 5 기재된 미스마스 감형 태양전지.

【청구항 18】 상기 겔 전해질은, 또한 물을 함유한 것을 특징으로 한 청구항 1 1 기재된 미스마스 감형 태양전지.

【청구항 19】 상기 겔 전해질중의 물의 함유량은, 상기 이미다조륨 염과의 합계량을 100 중량%라고 한 때에 10 중량%이하인 것을 특징으로 한 청구항 1 8 기재된 미스마스 감형 태양전지.

【청구항 20】 상기 겔 전해질중의 물의 함유량은, 상기 이미다조륨 염과의 합계량을 100 중량%라고 한 때에 0.01 중량%이상, 10 중량%이하인 것을 특징으로 한 청구항 1 8 기재된 미스마스 감형 태양전지.

【청구항 21】 상기 겔 전해질중의 물의 함유량은, 상기 이미다조륨 염과의 합계량을 100 중량%라고 한 때에 0.5 중량%이상, 5 중량%이하인 것을 특징으로 한 청구항 1 8 기재된 미스마스 감형 태양전지.

【청구항 22】 상기 할로겐 함유 화합물은, 상기 화 1 ~ 화 7 에 나타내는 화합물보다(부터) 선택된 적어도 1 종류로부터 구성된 것을 특징으로 한 청구항 1 1 기재된 미스마스 감형 태양전지.

【청구항 23】 상기 N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 함유한 화합물은, 상기 화 8 ~ 화 14 에 나타나는 화합물보다(부터) 선택된 적어도 1 종류로부터 구성된 것을 특징으로 한 청구항 1 1 기재된 미스마스 감형 태양전지.

【청구항 24】 표면에 색소가 흡착되고 있는 n형 반도체 전극과, 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 대향 기판과, 상기 대향 기판의 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 면에 형성된 도전막과, 상기 도전막과 상기 n형 반도체 전극간의 전하 수송을 증정한 겔상 전해질을 구비한 미스마스 감형 태양전지의 제조 방법이고,

1-메틸 3-푸로필이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소푸로필이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-부틸이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소부틸이미다조리움아이오다이드 및 1-메틸 3-s 부틸이미다조리움아이오다이드로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 이미다조륨 염을 포함한 전해질과, 상기 전해질에 용해된 할로겐 함유 화합물과, 상기 전해질에 용해됨과 동시에 상기 할로겐 함유 화합물과 오늄(onium)염을 형성한 것이 가능하다, N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 포함한 화합물을 구비한 전해질 조성물을, 상기 n형 반도체 전극과 상기 도전막과의 사이에 존재한 간극에 주입함과 동시에 상기 n형 반도체 전극에 침투시키는 공정과,

상기 N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 포함한 화합물과 상기 할로겐 함유 화합물로부터 오늄(onium)염의 중합체를 형성한 것에 의하고 상기 전해질 조성물을 겔화시키고 상기 겔상 전해질을 얻는 공정을 구비한 것을 특징으로 한 미스마스 감형 태양전지의 제조 방법.

【청구항 25】 상기 겔화의 때에 50 ~ 200 °C의 열처리를 행한 것을 특징으로 한 청구항 24 기재된 미스마스 감형 태양전지의 제조 방법.

【발명의 자세한 내용한 설명】

【0001】

【발명이 속한 기술 분야】 본 발명은, 전해질 조성물, 이 전해질 조성물을 이용한 미스마스 감형 태양전지 및 상기 전해질 조성물을 이용한 미스마스 감형 태양전지의 제조 방법에 관한 것이다.

【0002】

【종래의 기술】 미스마스 감형 태양전지가 일반적인 구조가, 특개평 1-220380에 기재되어 있다. 이 태양전지는, 금속 산화물의 미립자로 된 투명 반도체층의 표면에 색소를 담지시켰던 것으로부터 구성된 전극(산화물 전극)과, 이 전극이라고 대향한 투명 전극과, 상기 전극간에 개재된 액상의 캐리어 이동층을 구비한다. 이와 같은 태양전지는, 캐리어 이동층이 액상이기 위해(때문에), 습식 방식의 미스마스 감형 태양전지라고 불린다.

【0003】 상기 미스마스 감형 태양전지는 이하의 과정을 거치고 동작한다. 즉, 투명 전극측보다(부터) 입사한 빛이, 투명 반도체층 표면에 담지된 색소에 도달하고, 이 색소를 여기한다. 여기한 색소는 신속하게 투명 반도체층에 전자를 건네준다. 한편, 전자를 잃어버리는 것에 의하고 확실히 대전한 색소는, 캐리어 이동층으로부터 확산해 왔던 이온으로부터 전자를 수취하고 전기적으로 중화된다. 전자를 건네주었던 이온은 투명 전극에 확산하고, 전자를 수취한다. 이 산화물 전극과 이것에 대향한 투명 전극을 각각 음극, 정극으로 하는 것에 의하고 습식 미스마스 감형 태양전지가 작동한다.

【0004】 습식 미스마스 감형 태양전지로는 저분자의 용매를 사용한다. 이액 누출을 막기 위해(때문에) 실드를 엄중하게 행한 필요가 있다. 그러나, 길은 세월의 사이 실드를 유지한 것은 곤란하고, 용매 분자의 증발이나 액 누출에 의한 용매 소실에 의하고, 소자 기능의 열화와 환경에 대한 영향이 걱정된다. 이와 같은 것으로, 액상의 캐리어 이동층 대응으로, 저분자 용매를 포함하지 않는 이온 전도성의 고체 전해질 또는 전자 전도성의 고체 유기물질들을 이용한 것이 제안되고 있다. 이와 같은 태양전지는, 전고체 미스마스 감형 태양전지라고 불린다.

【0005】 이들 고체 미스마스 감형 태양전지로는, 액누의 우려는 없지만, 새로운 문제점이 생기고 있다. 즉, 전기 저항이 증가함과 동시에, 표면적이 큰 TiO_2 입자간의 고체 전해질의 침입 부족에 의하고 TiO_2 와 전해질과의 콘택트가 부족하기 위해(때문에), 에너지 변환 효율이 저하된다. 또, 반도체 전극과 고체 전도 재료의 열팽창 계수가 다르기 위해(때문에) 열 사이클에 있어 반도체 전극과 고체 전도 재료의 접합 계면이 벗기지기 쉽고, 그를 위한 에너지 변환 효율의 열화가 생기고 있다.

【0006】 이상 설명했던 것처럼, 습식의 미스마스 감형 태양전지는, 액상의 캐리어 이동층의 누설 및 용매의 소실이라고 말한 문제점을 갖는다. 한편, 전고체 미스마스 감형 태양전지는, 전기 저항의 증대, 콘택트 부족 및 열 사이클에 있어서 반도체 전극과 고체 전도 재료의 접합 계면이 벗겨짐이라고 말한 문제점을 갖는다.

【0007】 이와 같은 것으로, 겔상 전해질을 구비한 미스마스 감형 태양전지가 제안되고 있다. 이 겔상 전해질은, 요오드 및 요오드화물로 된 전해질과, 상기 전해질이 용해된 유기 용매와, 겔화제를 함유한다. 즉, 상기 겔상 전해질에 있어서는, 요오드가 용해된 용매가 유기 용매만으로 된다.

【0008】 그렇지만, 유기 용매는, 태양전지의 봉지부를 통과시키고 외부에 도산하기 쉽기 위해(때문에), 상기 조성을 갖는 겔상 전해질을 구비한 미스마스 감형 태양전지는, 유기 용매의 휘발에 의하고 겔 전해질의 조성이 변질되고, 에너지 변환 효율이 저하된다고 말한 문제점을 갖는다.

【0009】

【발명이 해결할 것 같다고 한 과제】 본 발명은, 신규 전해질을 이용한 것에 의하고, 태양전지의 에너지 변환 효율을 향상한 것이 가능하고, 또한 태양전지를 고온 환경하에서 사용한 때에도 높은 에너지 변환 효율이 얻는 것이 가능한 전해질 조성물, 미스마스 감형 태양전지 및 미스마스 감형 태양전지의 제조 방법을 제공한 것을 목적으로 한다.

【0010】

【과제를 해결하기 위한 수단】 본 발명에 관계된 전해질 조성물은, 1-메틸 3-프로필이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소프로필이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-부틸이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소부틸이미다조리움아이오다이드 및 1-메틸 3-s부틸이미다조리움아이오다이드로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 이미다조륨 염을 포함한 전해질과, 상기 전해질에 용해된 할로겐 함유 화합물과, 상기 전해질에 용해되고, 또한 상기 할로겐 함유 화합물과 오늄(onium)염을 형성한 것이 가능하다. N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 포함한 화합물을 구비한 것을 특징으로 한 것이다.

【0011】 본 발명에 관계된 미스마스 감형 태양전지는, 표면에 색소가 흡착되고 있는 n형 반도체 전극과, 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 대향 기판과, 상기 대향 기판의 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 면에 형성된 도전막과, N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 함유한 화합물과 할로겐 함유 화합물로부터 형성된 오늄(onium)염의 중합체와, 1-메틸 3-프로필이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소프로필이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-부틸이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소부틸이미다조리움아이오다이드 및 1-메틸 3-s부틸이미다조리움아이오다이드로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 이미다조륨 염을 포함한 전해질을 함유하고, 또한 상기 도전막과 상기 n형 반도체 전극간의 전하 수송을 중계한 겔상 전해질을 구비한 것을 특징으로 한 것이다.

【0012】본 발명에 관계된 미쓰마스 감형 태양전지의 제조 방법은, 표면에 색소가 흡착되고 있는 n형 반도체 전극과, 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 대향 기판과, 상기 대향 기판의 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 면에 형성된 도전막과, 상기 도전막과 상기 n형 반도체 전극간의 전하 수송을 증정한 겔상 전해질을 구비한 미쓰마스 감형 태양전지의 제조 방법이고, 1-메틸 3-푸로필이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소푸로필이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-부틸이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소부틸이미다조리움아이오다이드 및 1-메틸 3-s 부틸이미다조리움아이오다이드로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 이미다조륨 염을 포함한 전해질과, 상기 전해질에 용해된 할로겐 함유 화합물과, 상기 전해질에 용해됨과 동시에 상기 할로겐 함유 화합물과 오늄(onium)염을 형성한 것이 가능하다. N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 포함한 화합물을 구비한 전해질 조성물을, 상기 n형 반도체 전극과 상기 도전막과의 사이에 존재한 간극에 주입함과 동시에 상기 n형 반도체 전극에 침투시키는 공정과, 상기 N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소를 포함한 화합물과 상기 할로겐 함유 화합물로부터 오늄(onium)염의 중합체를 형성한 것에 의하고 상기 전해질 조성물을 겔화시키고 상기 겔상 전해질을 얻는 공정을 구비한 것을 특징으로 한 것이다.

【0013】또, 본 발명에 의하면, 가역적인 산화 환원대를 포함한 전해질과, 상기 전해질에 용해된 할로겐 함유 화합물과, 상기 전해질에 용해되고, 또한 상기 할로겐 함유 화합물과 오늄(onium)염을 형성한 것이 가능하다. 1 등급 아미노기, 2 등급 아미노기 및 3 등급 아미노기로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 질소 함유기를 갖는 화합물을 구비한 것을 특징으로 한 전해질 조성물이 제공된다.

【0014】또한, 본 발명에 의하면, 표면에 색소가 흡착되고 있는 n형 반도체 전극과, 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 대향 기판과, 상기 대향 기판의 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 면에 형성된 도전막과, 1 등급 아미노기, 2 등급 아미노기 및 3 등급 아미노기로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 질소 함유기를 갖는 화합물과 할로겐 함유 화합물로부터 형성된 오늄(onium)염의 중합체와, 가역적인 산화 환원대를 포함한 전해질을 함유하고, 또한 상기 도전막과 상기 n형 반도체 전극간의 전하 수송을 증정한 겔상 전해질을 구비한 것을 특징으로 한 미쓰마스 감형 태양전지가 제공된다.

【0015】또한, 본 발명에 의하면, 표면에 색소가 흡착되고 있는 n형 반도체 전극과, 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 대향 기판과, 상기 대향 기판의 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 면에 형성된 도전막과, 상기 도전막과 상기 n형 반도체 전극간의 전하 수송을 증정한 겔상 전해질을 구비한 미쓰마스 감형 태양전지의 제조 방법이고, 가역적인 산화 환원대를 포함한 전해질과, 상기 전해질에 용해된 할로겐 함유 화합물과, 상기 전해질에 용해됨과 동시에 상기 할로겐 함유 화합물과 오늄(onium)염을 형성한 것이 가능하다. 1 등급 아미노기, 2 등급 아미노기 및 3 등급 아미노기로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 질소 함유기를 갖는 화합물을 구비한 전해질 조성물을, 상기 n형 반도체 전극과 상기 도전막과의 사이에 존재한 간극에 주입함과 동시에 상기 n형 반도체 전극에 침투시키는 공정과, 상기 질소 함유기를 갖는 화합물과 상기 할로겐 함유 화합물로부터 오늄(onium)염의 중합체를 형성한 것에 의하고 상기 전해질 조성물을 겔화시키고 상기 겔상 전해질을 얻는 공정을 구비한 것을 특징으로 한 미쓰마스 감형 태양전지의 제조 방법이 제공된다.

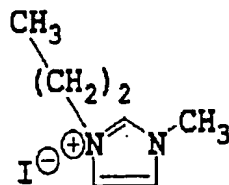
【0016】

【발명의 실시의 형태】본 발명에 관계된 전해질 조성물은, 하기 화 1 5에 나타나는 1-메틸 3-푸로필이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소푸로필이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-부틸이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소부틸이미다조리움아이오다이드 및 1-메틸 3-s 부틸이미다조리움아이오다이드로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 이미다조륨 염을 포함한 전해질과, 상기 전해질에 용해된 할로겐 함유 화합물과, 상기 전해질에 용해되고, 또한 상기 할로겐 함유 화합물과 오늄(onium)염을 형성한 것이 가능하다. N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소 A를 포함한 화합물을 구비한다.

【0017】또한, 상기 전해질은, 액체의 형태를 갖는다.

【0018】

【화 1 5】



【0019】상기 이미다조륨 염은, -20℃부근까지 결정화가 대부분(거의) 생기지 않고, 또한 200℃부근까지 분해하지 않는 화합물이다. 즉, 상기 이미다조륨 염은, -20℃~200℃의 범위내에서 액체의 형태를 취한 것이 가능하다.

【0020】이 전해질 조성물은, 예를 들면, 상기 전해질에 상기 화합물 및 상기 할로겐 함유 화합물을 용해시키는 것에 의하고 조제된다. 상기 전해질 조성물은, 액체상이다. 또, 상기 전해질에 상기 원소 A를 포함한 화합물을 용해시키는 것에 의하고 전해질 A를 조제하고, 또한 상기 전해질에 상기 할로겐 함유 화합물을 용해시키는 것에 의하고 전해질 B를 조제하고, 얻어진 전해질 A와 전해질 B를 보관한다. 보관된 전해질 A와 전해질 B를 필요한 때에 혼합하고, 얻어진 혼합 전해질을 전해질 조성물으로서 사용한 것이 가능하다.

【0021】상기 전해질은, 가역적인 산화 환원대를 포함한 것이 바람직하다.

【0022】상기 가역적인 산화 환원대는, 예를 들면, 요오드 (I₂)

) 와 요오드화물의 혼합물, 요오드화물, 브롬화물, 히드로퀴논, T C-N G 착체들로부터 공급한 것이 가능하다. 특히, 요오드와 요오드화물의 혼합물로부터 공급된 리고(의) I_3^- 로 된 산화 환원대가 바람직하다.

【0023】 상기 산화 환원대는, 후술한 색소의 산화 전위보다도 0.1 ~ 0.6 V 작은 산화 환원 전위를 나타내는 것이 바람직하다. 색소의 산화 전위보다도 0.1 ~ 0.6 V 작은 산화 환원 전위를 나타내는 산화 환원대는, 예를 들면 I^- 와 같은 환원종이, 산화된 색소로부터 정공을 수취한 것이 가능하다. 이 산화 환원대를 함유한 전해질에 의하고, n형 반도체 전극과 도전막간의 전하 수송의 속도를 팔리할 수 있는다면 함께, 개방단 전압을 높게할 수 있다.

【0024】 상기 전해질 조성물은, 또한 요오드화물을 함유하고 있어도 좋다. 상기 요오드화물로서는, 예를 들면, 알칼리 금속의 요오드화물, 유기 화합물의 요오드화물, 요오드화물의 용융 소금 등을 들는 것이 가능하다.

【0025】 상기 요오드화물의 용융염으로서, 이미다조롤 염, 피리디늄 염, 제 4 등급 양이온 염, 피로리지니움 염, 피라조리지니움 염, 이소치아조리지니움 염, 이소옥사조리지니움 염 등의 특정한 염질소 화합물의 요오드화물을 사용한 것이 가능하다.

【0026】 상기 요오드화물의 용융염으로서, 예를 들면, 1, 1-지메틸이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-에틸이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-펜틸이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소펜틸이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-헥사일이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소헥사(분기)이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-에틸이미다조리움아이오다이드, 1, 2-조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소헥사(분기)이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-에틸이미다조리움아이오다이드, 1, 2-디메틸 3-프로필이미다졸이오다이드, 1-메틸 3-이소프로필이미다조리움아이오다이드, 1-프로필 3-프로필이미다조리움아이오다이드, 피로리지니움아이오다이드 등을 들는 것이 가능하다. 상기 요오드화물의 용융염에는, 전술한 종류의 중(속)에서 선택된 1 종 또는 2 종 이상을 사용한 것이 가능하다.

【0027】 상기 전해질 조성물은, 유기 용매를 함유한 것이 가능하다. 유기 용매를 함유한 전해질 조성물은, 점도를 내리는 것이 가능하기 위해(때문에), n형 반도체 전극에 침투되기 쉽다.

【0028】 상기 유기 용매로서는, 예를 들면, 에틸렌 카보네이트 (EC) 나 프로필렌 카보네이트등 (PC) 의 환상 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트등의 쇠상태 카보네이트, γ 부틸락톤, 아세토니트릴, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 환상 에테르로서 테트라하이드로푸란, 2,1 메틸 테트라하이드로푸란등, 쇠상태 에테르로서 디메톡시 에탄, 디에톡시 에탄등을 들 수 있다. 상기 유기 용매에는, 전술한 종류의 중(속)에서 선택된 적어도 1 종류를 사용한 것이 가능하다.

【0029】 상기 전해질 조성물중의 유기 용매의 함유량은, 6.5 중량%이하에 한 것이 바람직하다. 유기 용매의 함유량이 6.5 중량%를 초과하면, 겔 전해질의 변질이 현저하게 생기는 우려가 있음과 동시에, 원소 A 함유 화합물과 같은 가교제가 용매에 풀 수 있고 기라 두에 전해질 조성물중에 석출한 우려가 있다. 유기 용매의 함유량은, 1 중량%이상, 2.0 중량%이하에 한 것이 바람직하다.

【0030】 상기 전해질 조성물은, 물을 함유한 것이 바람직하다. 물을 함유한 전해질 조성물은, 미쓰마스 감형 태양전지의 에너지 변환 효율을 보다(부터) 높게할 수 있다.

【0031】 상기 전해질 조성물중의 물의 함유량은, 상기 이미다조롤 염과 상기 물과의 합계량을 1.0 중량%라고 한 때에 1.0 중량%이하에 한 것이 바람직하다. 물의 함유량의 또한 바람직한 범위는, 상기 이미다조롤 염과 상기 물과의 합계량을 1.0 중량%라고 한 때에 0.1 중량%이상, 1.0 중량%이하에서, 가장 바람직한 범위는 상기 합계량 1.0 중량%에 대해 0.5 중량%이상, 5 중량%이하이다.

【0032】 뉘이어, 할로겐 함유 화합물과 양(onium)염을 형성한 것이 가능하다. N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소 A를 포함한 화합물에 관하여 설명한다.

【0033】 상기 원소 A를 함유한 화합물에 있어서는, 원소 A를 함유한 기를 1 분 자 정답 2 개 이상 갖는 것이 바람직하다. 1 분 자 정답에 대한 원소 A 함유기를 동일 종류로서도 좋지만, 1 분 자 정답에 서로 다른 2 종류 이상의 원소 A 함유기를 갖고 있어도 좋다. 1 분 자 정답의 원소 A 함유기의 수가 1 개이라고, 상기 원소 A 함유 화합물과 상기 할로겐 함유 화합물로부터 형성된 양(onium)염의 중합체의 중합도가 낮아지고 전해질 조성물의 겔화가 곤란해지는 우려가 있다. 1 분 자 정답의 원소 A 함유 기수보다 바람직한 범위는, 2 이상, 1, 0.0. 0.0 이하이다.

【0034】 상기 원소 A 함유 화합물의 형태는, 예를 들면, 모노머, 올리고머, 폴리머 등에 할 수 있다.

【0035】 상기 원소 A 함유 화합물로서는, 예를 들면, N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자 A를 포함한 치환기 주쇄 또는 측쇄에 갖는 것들을 들는 것이 가능하다. 원자 A 함유 치환기의 위치는, 목적으로 한 중합체를 얻을 수 있는 한, 특히 한정되지 않는다.

【0036】 상기 원소 A 함유 화합물의 주쇄의 골격은, 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 리 메탄크릴산 메틸, 폴리 아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등에 할 수 있다.

【0037】 상기 치환기로서는, 예를 들면, 1 등급 아미노기, 2 등급 아미노기, 3 등급 아미노기, 포스핀 기 (PH_2)

-) 및 함질소 복

소한 화합물로부터 드출된 기로 된 근으로부터 선택된 적어도 1 종류의 기를 사용한 것이 가능하다. 상기 원소 A 함유 화합물은, 1 분 자 중에 존재한 치환기를 동일 종류로서도 좋지만, 1 분 자중에 서로 다른 2 종류 이상의 치환기를 갖고 있어도 좋다. 그 중에서, 1 등급 아미노기, 2 등급 아미노기, 3 등급 아미노기가 바람직하다.

【0038】상기 1 등급 아미노기, 상기 2 등급 아미노기 및 상기 3 등급 아미노기가 포함된 3 급 질소로서는, 예를 들면, 아미노기, N-메틸 아미노기, N, N-디메틸 아미노기, N-에틸 아미노기, N, N-디에틸 아미노기, N-프로필 아미노기, N, N-지프로필아미노기, N-부틸 아미노기, N, N-디부틸 아미노기등을 들는 것이 가능하다.

【0039】상기 함질소 복소한 치환기로서는, 예를 들면, 피로일 기, 아미다조일 기, 피라조일 기, 이소치아조일 기, 이소옥사조일 기, 피리달 기, 파라디날 기, 피리미지날 기, 피리다지날 기, 인도리지날 기, 아소 인도 일 기, 인도 일 기, 아소 아조 일 기, 푸리날 기, 루아노리지날 기, 이소쿠아노일 기, 쿠아노일 기, 후타라지날 기, 나후치리지날 기, 키노키사키니질 기, 키노아키사조리날 기, 시노이날 기, 페리지날 기, 칼바솔, 칼보리날 기, 페난치리지날 기, 아쿠치리날 기, 페리미질 기, 페난시르어날 기, 페나지날 기, 페노치아지날 기, 피라자날 기, 페노키사지날 기, 피로리지날 기, 피로리날 기, 아미다조리지날 기, 아미다조리날 기, 피라리조리지날 기, 피라조리날 기, 피페리달기, 피페라지날 기, 인도리날 기, 이소인도리날 기, 키누쿠리지날 기, 몰포리날 기, 1-메칠아미다조일 기, 1-에칠아미다조일 기, 1-푸로필아미다조일기등을 들는 것이 가능하다. 또, 상기 치환기로서, 전술한 종류의 중(속)에서 선택된 1 종 이상의 함질소 복소한 치환기로부터 구성된 스피로 환체, 전술한 종류의 중(속)에서 선택된 2 종 이상의 함질소 복소한 치환기의 집합체등 (헤테로한 집합체) 을 이용해도 좋다.

【0040】N을 함유한 화합물로서는, 예를 들면, 폴리비닐 이마다졸, 폴리 (4-비닐 피리딘), 폴리 벤즈 이마다졸, 비피리질, 타피리질, 폴리비닐 피롤, 1, 3, 5-트리스 (3-디메틸 아미노) 프로필 헥사 히드로 1, 3, 5 트리아진, 트리스 2 아미노 에틸 아민, 폴리 디알릴 메틸 아민, 폴리 알릴 디메틸 아민, 폴리 디메틸 알릴 아민, 폴리 알릴 아민, 폴리 디메틸 아미노 에틸 메틸 메타크릴레이트, 폴리 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트 등을 들는 것이 가능하다. 상기 화합물에는, 전술한 종류의 중(속)에서 선택된 1 종 또는 2 종 이상을 사용한 것이 가능하다. 그 중에서, 트리스 2 아미노 에틸 아민, 폴리 디알릴 메틸 아민, 폴리 알릴 디메틸 아민, 폴리 디메틸 알릴 아민, 폴리 알릴 아민, 폴리 디메틸 아미노 에틸 메틸 메타크릴레이트, 폴리 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트가 바람직하다.

【0041】P를 함유한 화합물로서는, 예를 들면, 포스핀 기를 갖는 모노머, 올리고머 또는 폴리머 등을 들는 것이 가능하다. 구체적으로는, 폴리비닐 페닐 디페닐 포스핀, 1, 2-페닐렌 비스 포스핀, 1, 3-비스 (디페닐 포스피노) 프로판, 1, 5-비스 (디페닐 포스피노) 펜 텐 등을 들는 것이 가능하다. 상기 화합물에는, 전술한 종류의 중(속)에서 선택된 1 종 또는 2 종 이상을 사용한 것이 가능하다.

【0042】S를 함유한 화합물로서는, 예를 들면, 티오에테르 구조를 포함한 것을 들는 것이 가능하다. 구체적으로는, 비스 (메틸 티오) 메탄, 1, 1-비스 (메틸 티오) -2-니트로 에틸렌, (지) 에틸 술피드, 폴리비닐 페닐 페닐 티오에테르, 에틸 (비스 에틸 티오) 아세테이트 등을 들는 것이 가능하다. 상기 화합물에는, 전술한 종류의 중(속)에서 선택된 1 종 또는 2 종 이상을 사용한 것이 가능하다.

【0043】상기 원소 A 함유 화합물과 중합체를 형성한 할로겐 함유 화합물로서는, 유기 할로겐 화물이 바람직하다.

【0044】할로겐 함유 화합물은, 1 분 자 정답의 할로겐 원자수를 2 이상에 한 것이 바람직하다. 이와 같은 화합물에 있어서는, 1 분 자 중에 다른 종류의 할로겐 원자를 존재시키고, 할로겐 원자수의 총량을 2 이상으로서도 좋지만, 1 분 자중에 1 종류의 할로겐 원자를 2 개 이상 존재시키고도 좋다. 1 분 자 정답의 할로겐 원자수가 1 개이라고, 상기 오늄(onium)염과 상기 할로겐 함유 화합물로부터 얻어지는 중합체의 중합도가 낮아지고 전해질 조성물의 겔화가 곤란해지는 우려가 있다. 1 분 자 정답의 할로겐 원자수보다 바람직한 범위는, 2 이상, 1, 000, 000 이하이다.

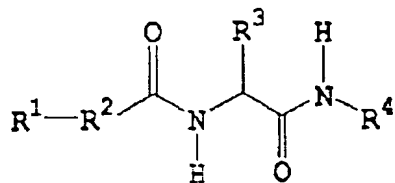
【0045】1 분 자 정답의 할로겐 원자수가 2 이상인 할로겐 함유 화합물로서는, 예를 들면, 디브로모메탄, 지부르모메탄, 지부르모프로판, 지부르모부탄, 지부르모펜탄, 지부르모헥산, 지부르모헥사산, 지부르모헥사탄, 지부르모옥탄, 지부르모데칸, 지부르모운데칸, 지부르모도데칸, 지부르모트리데칸, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 디클로로 프로판, 디클로로 부탄, 디클로로 펜 텐, 디클로로 헥산, 지부르로헥사탄, 디클로로 옥탄, 디클로로 노난, 지부르로데칸, 디클로로 운데칸, 지부르로도데칸, 지부르로트리데칸, 지요도메탄, 지요도메탄, 지요도프로판, 지요도부탄, 지요도펜탄, 지요도헥사산, 지요도헥사탄, 지요도옥탄, 지요도노난, 지요도데칸, 지요도운데칸, 지요도도데칸, 지요도트리데칸, 1, 2, 4, 5-테트라 키스 브로모 메틸 벤젠, 에피클로로히드린 올리고머, 에피부르모히드린올리고머, 헥사부르모시쿠르도데칸, 트리스 (3, 3-지부르모 2-브로모 프로필) 이소시아나산, 1, 2, 3-트리 브로모 프로판, 지요도파출오로에탄, 지요도파출오로프로판, 지요도파출오로헥사산, 포리에피쿠롤히드린, 포리에피쿠롤히드린과 폴리에틸렌 에테르와의 공중합체, 포리에피부르모히드린 및 폴리 염화 비닐등의 다관능 할로겐 화물을 들는 것이 가능하다. 상기 할로겐 함유 화합물로서는, 전술한 종류의 중(속)에서 선택된 1 종 또는 2 종 이상의 유기 할로겐 화물을 사용한 것이 가능하다. 그 중에서, 1 분 자 정답의 할로겐 원자수가 2 개의 유기 할로겐 화물이 바람직하다.

【0046】본 발명에 있어서는, 상기 원소 A 함유 화합물으로서 하기 화 1 6 ~ 화 2 2 에 나타나는 화합물로부터 선택된 1 종류 이상의 화합물을 사용할까, 또는 할로겐 함유 화합물으로서 하기 화 1 6 ~ 화 2 2 에 나타나는 화합물로부터 선택된 1 종류 이상의 화합물을 사용하는 것이 가능하다. 또, 하기 화 1 6 ~ 화 2 2 에 나타나는 원소 A 함유 화합물과, 하기 화 1 6 ~ 화 2 2 에 나타나는 할로겐 함유 화합물의 쌍방을 전해질 조성물중에 함유시키고도 좋다.

【0047】하기 화 1 6 ~ 화 2 2 에 나타나는 화합물을 유기 용매나 그 밖의 액체중에 0.1 % ~ 수 % 도입한다면 상기 화합물중의 아마이드 결합 또는 오소 결합에 포함된 수소 원자에 의한 수소 결합에 의하고 자기 조직화를 일으키고, 상기 액체를 겔화시킨다. 이 겔 물질은, 통상 물리 겔이라고 불린다. 수소 결합이 생기는 결합은 아마이드 결합 및 오소 결합에 한하지 않고, 그 밖의 결합에 함유된 수소 원자에 의해서도 수소 결합을 발생시키는 것이 가능하지만, 겔화 능력은 오소 결합이 가장 강하므로써 오소 결합을 갖는 화합물이 바람직하다. 본 발명에 관계된 전해질 조성물중에 원소 A 함유 화합물으로서 아래와 같은 화 1 6 ~ 2 2 에 나타나는 화합물로부터 선택된 1 종류 이상의 화합물을 함유시킬까, 할로겐 함유 화합물으로서 하기 화 1 6 ~ 2 2 에 나타나는 화합물로부터 선택된 1 종류 이상의 화합물을 함유시킬까, 원소 A 함유 화합물 및 할로겐 함유 화합물으로서 하기 화 1 6 ~ 2 2 에 나타나는 화합물로부터 선택된 1 종류 이상의 화합물을 각각 함유시킨다. 이와 같은 전해질 조성물의 정도를 가열에 의하고 저하시켰던 후, 냉각하면, 화합물간의 물리적인 상호 작용, 즉 화합물의 자기 조직화가 생김과 동시에, 상기 원소 A 함유 화합물과 상기 할로겐 함유 화합물이 이러한 화합물에 포함된 수시로 부가 반응성 관능기에 의하고 부가 반응이 생기고, 중합체를 형성하기 위해(때문에), 상기 전해질 조성물이 겔화한다. 이와 같은 겔상 전해질은, 화학 결합으로 형성된 중합체를 겔화제로서 포함함과 동시에 이 중합체간에 물리적인 상호 작용이 생기고 있기 위해(때문에), 온도 상승에 수반하고 겔이 상전이 하여 콜로이드 용액상 또는 액상으로 된 것을 회피한 것이 가능하고, 온도 상승이 생긴 때에도 겔상태가 유지된 안정성이 높은 겔을 얻을 수 있다. 또, 중합체의 양이 적어도 겔화가 생기기 위해(때문에), 겔 전해질의 전기 도전성을 향상한 것이 가능하다.

【0048】

【화 1 6】



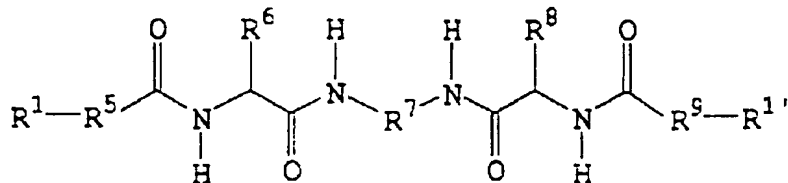
【0049】단, 상기 화 1 6 에 있어, 상기 $\text{R}^{1\text{e}}$, N, P 및 S 로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자 A 를 포함한 치환기나, 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 $\text{R}^{2\text{e}}$ 2 값의 유기기로, 상기 $\text{R}^{3\text{e}}$ 1 값의 유기기로, 상기 $\text{R}^{4\text{e}}$ 1 값의 유기기이다.

【0050】상기 치환기에 관해서는 전술한 것과 마찬가지로 사용할 것이 가능하다. 상기 할로겐 원자를 포함한 유기기로서는, 전술한 종류의 유기 할로겐 화물로부터 도출된 기를 사용한 것이 가능하다. 상기 R^5 및 상기 $\text{R}^{4\text{e}}$ 1 값의 유기기로서는, 예를 들면, 이소프로필기, 이소부틸기, s - 브틸기, t - 브틸기, 노닐기, 데실기, 옥타데실기, 9 데실기, 에아코데실기등을 들는 것이 가능하다. 상기 $\text{R}^{3\text{e}}$ 으로서는, s - 브틸기가 바람직하다. 또, 상기 $\text{R}^{4\text{e}}$ 로서는, 옥타데실기가 바람직하다. 상기 R^5 및 상기 $\text{R}^{4\text{e}}$, 동일 종류의 것이어도, 서로 다른 종류의 것이기도 해도 좋다.

【0051】상기 $\text{R}^{2\text{e}}$ 2 값의 유기기로서는, 예를 들면, 옥시드, 메틸렌 옥시드 등을 들는 것이 가능하다. 그 중에서, 메틸렌 옥시드가 바람직하다.

【0052】

【화 1 7】



【0053】단, 상기 화 1 7 에 있어, 상기 $\text{R}^{1\text{e}}$, N, P 및 S 로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자 A 를 포함한 치환기나, 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 $\text{R}^{1\text{e}}$, N, P 및 S 로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자 A 를 포함한 치환기나, 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 $\text{R}^{5\text{e}}$ 2 값의 유기기로, 상기 $\text{R}^{6\text{e}}$ 1 값의 유기기로, 상기 $\text{R}^{7\text{e}}$ 2 값의 유기기로, 상기 $\text{R}^{8\text{e}}$ 1 값의 유기기로, 상기 $\text{R}^{9\text{e}}$ 2 값의 유기기이다.

【0054】상기 $\text{R}^{1\text{e}}$ 상기 치환기라고 한 때, 상기 $\text{R}^{1\text{e}}$ 상기 치환기에 한다. 한편, 상기 $\text{R}^{1\text{e}}$ 상기 유기기라고 한 때, 상기 $\text{R}^{1\text{e}}$ 상기 유기기에 한다. 상기 $\text{R}^{1\text{e}}$ 상기 $\text{R}^{1\text{e}}$ 의 기의 종류는, 동일하게 하여도, 서로 다른 종류로서도 좋다. 상기 치환기 및 상기 할로겐 원자를 포함한 유기기로서는, 전술한 화 1 6 로 설명한 것과 마찬가지로 사용할 것이 가능하다.

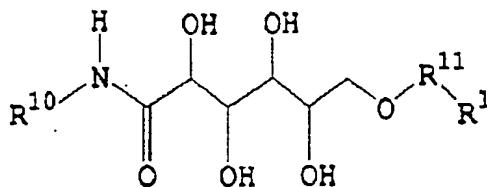
【0055】상기 R^6 및 상기 $\text{R}^{8\text{e}}$ 1 값의 유기기로서는, 전술한 화 1 6 로 설명한 것과 마찬가지로 사용할 것이 가능하다. 상기 R^6

및 상기 R^{6e}, 동일 종류의 것이므로, 서로 다른 종류의 것이기도 해도 좋다.

【0056】상기 R⁵, 상기 R⁷ 및 상기 R⁹인 2 값의 유기기로서는, 전술한 화 16로 설명한 것과 마찬가지로인 것을 사용한 것이 가능하다. 상기 R⁵, 상기 R⁷ 및 상기 R⁹, 동일 종류의 것이므로, 서로 다른 종류의 것이기도 해도 좋다.

【0057】

【화 18】



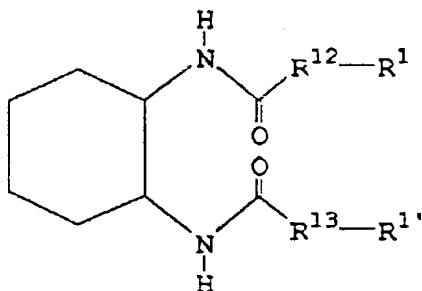
【0058】단, 상기 화 18에 있어, 상기 R^{1e}, N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자 A를 포함한 치환기나, 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R^{10e} 1 값의 유기기로, 상기 R^{11e} 2 값의 유기기이다.

【0059】상기 치환기 및 상기 할로겐 원자를 포함한 유기기로서는, 전술한 화 16로 설명한 것과 마찬가지로인 것을 사용한 것이 가능하다.

【0060】상기 R¹⁰인 1 값의 유기기 및 상기 R¹¹인 2 값의 유기기로서는, 전술한 화 16로 설명한 것과 마찬가지로인 것을 각각 사용한 것이 가능하다. 상기 R¹⁰ 및 상기 R¹¹, 동일 종류의 것이므로, 서로 다른 종류의 것이기도 해도 좋다.

【0061】

【화 19】



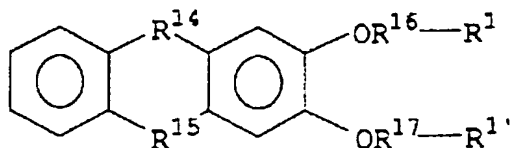
【0062】단, 상기 화 19에 있어, 상기 R^{1e}, N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자 A를 포함한 치환기나, 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R^{1'e}, N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자 A를 포함한 치환기나, 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R^{12e} 2 값의 유기기로, 상기 R^{13e} 2 값의 유기기이다.

【0063】상기 R^{1e} 상기 치환기라고 한 때, 상기 R^{1'e} 상기 치환기에 한다. 한편, 상기 R^{1e} 상기 유기기라고 한 때, 상기 R^{1'e} 상기 유기기에 한다. 상기 R^{1e} 상기 R^{1'e}의 기의 종류는, 동일하게 하여도, 서로 다른 종류로서도 좋다. 상기 치환기 및 상기 할로겐 원자를 포함한 유기기로서는, 전술한 화 16로 설명한 것과 마찬가지로인 것을 사용한 것이 가능하다.

【0064】상기 R¹² 및 상기 R¹³인 2 값의 유기기로서는, 전술한 화 16로 설명한 것과 마찬가지로인 것을 사용한 것이 가능하다. 상기 R¹² 및 상기 R¹³, 동일 종류의 것이므로, 서로 다른 종류의 것이기도 해도 좋다.

【0065】

【화 20】



【0066】단, 상기 화 20에 있어, 상기 R^{1e}, N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자 A를 포함한 치환기나, 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R^{1'e}, N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자 A를 포함한 치환기나, 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R^{14e} - (C=O) - 또는 -CH-로, 상기 R^{15e} - (C=O) - 또는 -CH-로, 상기 R^{16e} 2 값의 유기기로, 상기 R^{17e} 2 값의 유기기이다.

【0067】상기 R^{1e} 상기 치환기라고 한 때, 상기 R^{1'e} 상기 치환기에 한다. 한편, 상기 R^{1e} 상기 유기기라고 한 때, 상기 R^{1'e} 상기 유기기에 한다. 상기 R^{1e} 상기 R^{1'e}의 기의 종류는, 동일하게 하여도, 서로 다른 종류로서도 좋다. 상기 치환기 및 상기 할로겐 원자를 포함한 유기기로서는, 전술한 화 16로 설명한 것과 마찬가지로인 것을 사용한 것이 가능하다.

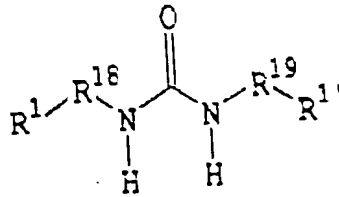
【0068】상기 R¹⁴

및 상기 R¹⁵는, 동일하게 하여도, 서로 다른 종류로서도 좋다.

【0069】상기 R¹⁶ 및 상기 R¹⁷인 2 값의 유기기로서는, 전술한 화 16로 설명한 것과 마찬가지로인 것을 사용한 것이 가능하다. 상기 R¹⁶ 및 상기 R¹⁷는, 동일 종류의 것이기도, 서로 다른 종류의 것이기도 해도 좋다.

【0070】

【화 21】



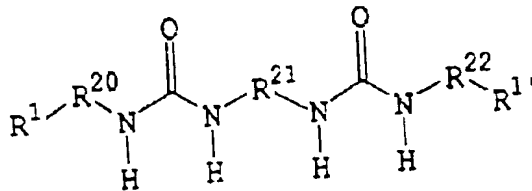
【0071】단, 상기 화 21에 있어, 상기 R¹⁶, N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자 A를 포함한 치환기나, 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R¹⁷는, N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자 A를 포함한 치환기나, 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R¹⁶ 2 값의 유기기로, 상기 R¹⁹ 2 값의 유기기이다.

【0072】상기 R¹⁶ 상기 치환기라고 한 때, 상기 R¹⁷ 상기 치환기에 한다. 한편, 상기 R¹⁶ 상기 유기기라고 한 때, 상기 R¹⁷ 상기 유기기에 한다. 상기 R¹⁶ 상기 R¹⁷의 기의 종류는, 동일하게 하여도, 서로 다른 종류로서도 좋다. 상기 치환기 및 상기 할로겐 원자를 포함한 유기기로서는, 전술한 화 16로 설명한 것과 마찬가지로인 것을 사용한 것이 가능하다.

【0073】상기 R¹⁸ 및 상기 R¹⁹인 2 값의 유기기로서는, 전술한 화 16로 설명한 것과 마찬가지로인 것을 사용한 것이 가능하다. 상기 R¹⁶ 및 상기 R¹⁹는, 동일 종류의 것이기도, 서로 다른 종류의 것이기도 해도 좋다.

【0074】

【화 22】



【0075】단, 상기 화 22에 있어, 상기 R¹⁶, N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자 A를 포함한 치환기나, 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R¹⁷는, N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자로 된 원자 A를 포함한 치환기나, 할로겐 원자를 포함한 유기기로, 상기 R²⁰ 2 값의 유기기로, 상기 R²¹ 1 값의 유기기로, 상기 R²² 2 값의 유기기이다.

【0076】상기 R¹⁶ 상기 치환기라고 한 때, 상기 R¹⁷ 상기 치환기에 한다. 한편, 상기 R¹⁶ 상기 유기기라고 한 때, 상기 R¹⁷ 상기 유기기에 한다. 상기 R¹⁶ 상기 R¹⁷의 기의 종류는, 동일하게 하여도, 서로 다른 종류로서도 좋다. 상기 치환기 및 상기 할로겐 원자를 포함한 유기기로서는, 전술한 화 16로 설명한 것과 마찬가지로인 것을 사용한 것이 가능하다.

【0077】상기 R²¹인 1 값의 유기기로서는, 전술한 화 16로 설명한 것과 마찬가지로인 것을 사용한 것이 가능하다. 상기 R²¹는, 동일 종류의 것이기도, 서로 다른 종류의 것이기도 해도 좋다.

【0078】상기 R²⁰ 및 상기 R²²인 2 값의 유기기로서는, 전술한 화 16로 설명한 것과 마찬가지로인 것을 사용한 것이 가능하다. 상기 R²⁰ 및 상기 R²²는, 동일 종류의 것이기도, 서로 다른 종류의 것이기도 해도 좋다.

【0079】뒤이어, 본 발명에 관계된 전해질 조성물을 이용한 미스마스 강형 태양전지 및 상기 태양전지의 제조 방법에 관하여 설명한다.

【0080】본 발명에 관계된 미스마스 강형 태양전지는, 광 수광면을 갖는 기판과, 상기 기판의 내면에 형성된 투명 도전막과, 상기 투명 도전막에 형성되고, 또한 표면에 색소가 흡착되고 있는 n형 반도체 전극과, 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 대향 기판 및 상기 대향 기판의 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 면에 형성된 도전막을 갖는 대향 전극과, 상기 대향 전극의 상기 도전막과 상기 n형 반도체 전극간의 전하 수송을 증대한 겔상 전해질을 구비한다. 상기 겔상 전해질은, N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원자 A를 포함한 화합물과 할로겐 함유 화합물로부터 형성된 오늄(onium)염의 중합체와, 1-메틸 3-푸로필이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소푸로필이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-부틸이미다조리움아이오다이드, 1-메틸 3-이소부틸이미다조리움아이오다이드 및 1-메틸 3-s 부틸이미다조리움아이오다이드로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 이미다조리움 염을 포함한 전해질을 함유한다.

【0081】이하, 상기 겔상 전해질, 상기 투명 도전막, 상기 n형 반도체 전극, 상기 색소, 상기 대향 기판 및 상기 도전막에 관하여 설명한다.

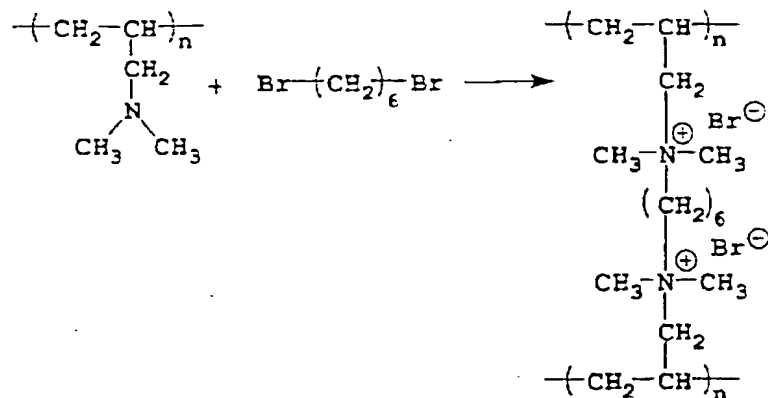
【0082】 1) 겔상 전해질

이 겔상 전해질은, 본 발명에 관계된 전해질 조성물중의 상기 원소 A 함유 화합물과 상기 할트겐 함유 화합물을 예를 들면 부가 반응에 의하고 중합시키고 상기 전해질 조성물을 겔화시키는 것에 의하고 얻어진다.

【0083】 이 중합 반응의 일례를 하기 화 2 3 ~ 화 2 5 에 나타낸다.

【0084】

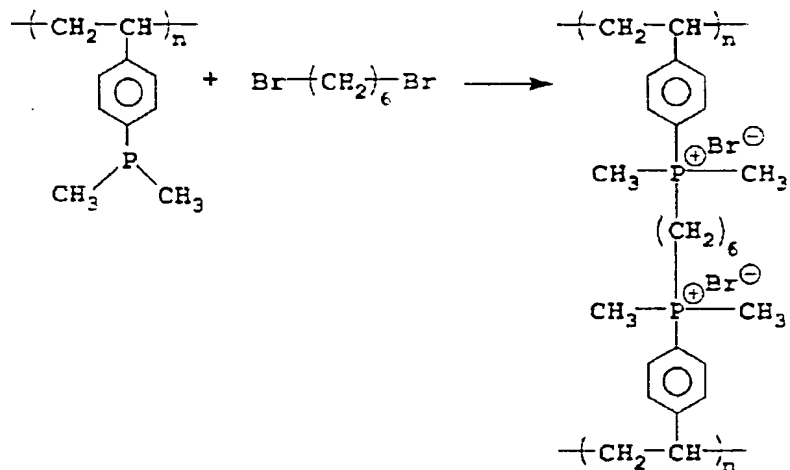
【화 2 3】



【0085】 상기 화 2 3 에 나타내는 반응식은, 질소 원자를 함유한 원자단을 1 분 자 정답 2 이상 가지는 화합물인 폴리 디메틸 알릴 아민과 1 분 자 정답의 브롬 원자수가 2 개의 유기 브롬화물인 1, 6 - 지부르모벤젠과의 부가 반응에 의하고, N을 포함한 오늄(onium)염의 가교체로 된 중합체를 합성한 반응을 나타낸다. 또한, n는 2 이상의 자연수를 나타낸다.

【0086】

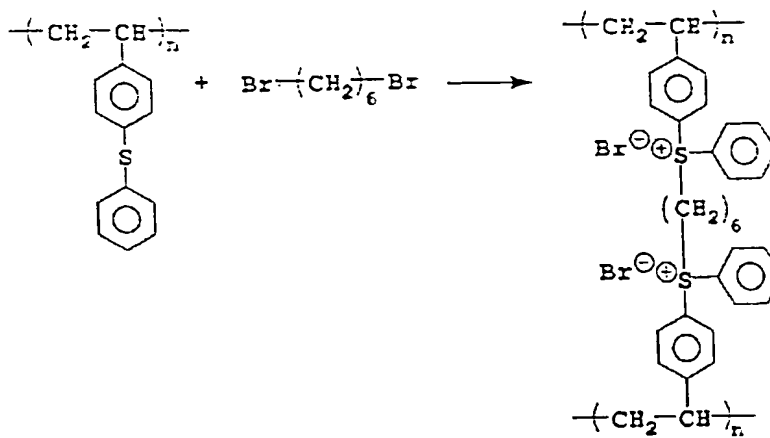
【화 2 4】



【0087】 상기 화 2 4 에 나타내는 반응식은, 인 원자를 함유한 원자단을 1 분 자 정답 2 이상 가지는 화합물인 폴리 (페닐 디메틸 포스핀) 와 1 분 자 정답의 브롬 원자수가 2 개의 유기 브롬화물인 1, 6 - 지부르모벤젠과의 부가 반응에 의하고, P를 포함한 오늄(onium)염의 가교체로 된 중합체를 합성한 반응을 나타낸다. 또한, n는 2 이상의 자연수를 나타낸다.

【0088】

【화 2 5】



【0089】 상기 화 2 5에 나타내는 반응식은, 유황 원자를 함유한 원자단을 1 분 자 정답 2 이상 가지는 화합물인 폴리 (디페닐 술피드) 와 1 분 자 정답의 브롬 원자수가 2 개의 유기 브롬화물인 1, 6 - 지부로모벤젠과의 부가 반응에 의하고, S를 포함한 오늄(onium)염의 가교체로 된 중합체를 합성한 반응을 나타낸다. 또한, n는 2 이상의 자연수를 나타낸다.

【0090】 상기 원소 A 함유 화합물으로서 상기의 화 1 6 ~ 화 2 2에 나타나는 화합물로부터 선택된 1 종류 이상의 화합물을 사용할까, 상기 할로겐 함유 화합물로서 상기의 화 1 6 ~ 화 2 2에 나타나는 화합물로부터 선택된 1 종류 이상의 화합물을 사용할까, 상기 원소 A 함유 화합물 및 상기 할로겐 함유 화합물로서 상기의 화 1 6 ~ 화 2 2에 나타나는 화합물로부터 선택된 1 종류 이상의 화합물을 각각 사용한 것에 의하고, 오늄(onium)염의 가교체로 된 중합체간에 물리적인 결합인 자기 조직화에 의한 결합을 발생시키는 것이 가능하다. 그 결과, 겔상 전해질의 고온에서의 형태 안정성을 보다 높인 것이 가능하다. 또, 소량의 중합체로 겔화를 발생시키는 것이 가능하기 위해(때문에), 겔상 전해질의 중합체 함유량을 절감한 것이 가능하고, 겔상 전해질의 전기 전도성을 높게할 수 있다.

【0091】 2) 투명 도전막

상기 투명 도전막은, 가시광 영역의 흡수가 적게, 또한 도전성을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 투명 도전막에는, 불소 또는 인듐등이 도프 된 산화 주석 막, 불소 또는 인듐등이 도프 된 산화 아연막등이 바람직하다. 또, 전도성 향상시키고 저항의 상승을 막는 관점으로부터, 상기 투명 도전막이라고 병용하고 저저항 이온 금속 매트릭스를 배선했던 것이 바람직하다.

【0092】 3) n형 반도체 전극

n형 반도체 전극은, 가시광 영역의 흡수가 적은 투명한 반도체로부터 구성된 것이 바람직하다. 이러한 반도체로서는, 금속 산화물 반도체가 바람직하다. 구체적으로는, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 스트론튬, 아연, 인듐, 이트륨, 란타넘, 바나듐, 니오브, 탄타륨, 크롬, 몰리브덴 또는 텅스텐등의 천이 금속의 산화물, SrTiO_3 , CaTiO_3 , BaTiO_3 , MgTiO_3 , SrNb_2O_6 및 것인 페로브스카이트, 또는 이러한 복합 산화물 또는 산화물 혼합물, GaN등을 들는 것이 가능하다.

【0093】 상기 n형 반도체 전극의 표면에 흡착된 색소로서는, 예를 들면, 루테늄 트리스 형의 천이 금속 착체, 루테늄 비스 형의 천이 금속 착체, 오스미움트리스 형의 천이 금속 착체, 오스미움비스 형의 천이 금속 착체, 루테니움사스지아쿠아비피리질 착체, 프탈로시아닌, 포르피린 등을 들는 것이 가능하다.

【0094】 4) 대향 기관

이 대향 기관은, 가시광 영역의 흡수가 적게, 또한 도전성을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 기관에는, 산화 주석 막, 산화 아연막등이 바람직하다.

【0095】 5) 도전막

이 도전막은, 예를 들면, 백금, 금, 은과 같은 금속으로부터 형성한 것이 가능하다.

【0096】 이 태양전지는, 예를 들면, 이하에 설명한 방법으로 제조된다.

【0097】 먼저, 광 수광면을 갖는 기관과, 상기 기관의 내면에 형성된 투명 도전막과, 상기 투명 도전막에 형성되고, 또한 표면에 색소가 흡착되고 있는 n형 반도체 전극과, 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 대향 기관 및 상기 대향 기관의 상기 n형 반도체 전극이라고 대향한 면에 형성된 도전막을 갖는 대향 전극을 구비한 전지 유닛을 조립한다.

【0098】 뒤이어, 겔상 전해질 전구체 조성물인 본 발명에 관계된 전해질 조성물을, 상기 기관과 상기 대향 기관의 사이에 존재한 간극에 주입한다. 계속되고, 전지 유닛을 밀봉한 후, 상기 겔상 전해질 전구체 조성물을 겔화시키는 것에 의하고 본 발명에 관계된 미쓰마스 강한 태양전지를 얻는다.

【0099】 겔화의 때에 전지 유닛을 가열한 것이 바람직하다. 가열 처리의 온도는, $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 의 범위내에 한 것이 바람직하다. 이것은 다음과 같은 이유에 의한 것이다. 열처리 온도를 50°C 미만에 하면, 오늄(onium)염 가교체의 중합도가 저하되고 겔상에 한 것이 곤란해지는 가능성이 있다. 한편, 열처리 온도가 200°C 를 초과하면, 색소의 분해가 일어나기 쉬워진다. 보다(부터) 바람직한 범위는, $70 \sim 150^\circ\text{C}$ 이다.

【0100】 이상 설명한 본 발명에 관계된 전해질 조성물은, 1-메틸 3-푸르필이미다조리온아이오다이드, 1-메틸 3-이소푸르필이미다조리온아이오다이드, 1-메틸 3-푸틸이미다조리온아이오다이드, 1-메틸 3-이소푸틸이미다조리온아이오다이드 및 1-메틸 3-부틸이미다조리온아이오다이드로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 이미다조리온 염을 포함한 전해질과, 상기 전해질에 용해된 할로겐 함유 화합물과, 상기 전해질에 용해됨과 동시에 상기 할로겐 함유 화합물과 오늄(onium)염을 형성한 것이 가능하다. N, P 및 S로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 원소 A를 포함한 화합물을 구비한다. 이와 같은 전해질 조성물은, 요오드 (I_2)의 존재하에서 중합체를

생성하고 겔화한 것이 가능하다.

【0101】 겔화제로 된 중합체의 합성 방법으로서, 소량의 촉매의 존재하에서 모노머를 래디칼 과염 또는 이온적인 연쇄 반응으로 중합시키는 방법이 알려져 있다. 그렇지만, 가역적인 산화 환원대를 포함한 전해질, 특히 요오드를 포함한 전해질의 존재하에서는, 래디칼 발생제 및 음이온 중합 개시제는 효력을 발휘하지 않기 위해(때문에), 연쇄 반응적인 중합은 생기지 않는다. 이와 같은 모노머로서는, 예를 들면, 아크릴 수지, 에폭시 수지를 들 수 있다. 또, 다른 합성 방법으로서, 에스테르 교환 반응에 대표될 것 같은 고와케타 부생성물인 물, 알코올 등을 제거하면서 중합이 이루어지는 방법이 있다. 폴리에스테르, 폴리아미드등이 이 방법으로 합성된다. 그렇지만, 중합 반응시에 생성한 부생성물은, 전해질 및 색소 분자에 악영향을 미친다.

【0102】 본 발명에 관계된 전해질 조성물에 의하면, 상기 원소 A 함유 화합물과 할로겐 함유 화합물과의 부가 반응에 의하고 겔화제로 된 중합체를 합성한 것이 가능하기 위해(때문에), 요오드 및 이온성 매체의 존재하에서 중합체를 형성한 것이 가능하고, 겔상태에 변환한 것이 할 수 있다. 따라서, 겔화의 때에 부생성물이 생성하지 않고, 게다가 소량(수%)의 중합체로 전해질 조성물을 겔화시키는 것이 가능하기 위해(때문에), 겔 전해질의 도전성을 향상한 것이 가능하다.

【0103】 또한, 본 발명에 관계된 전해질 조성물은, 신규 전해질을 함유하고 있기 위해(때문에), 겔 전해질의 조성이 변질된 것을 억제한 것이 가능하다.

【0104】 본 발명에 관계된 전해질 조성물을 n형 반도체 전극과 도전막과의 사이에 존재한 간극에 주입함과 동시에 n형 반도체 전극에 침투시켰던 후, 겔화시키는 것에 의하고 얻어지는 겔 전해질을 구비한 미스마스 감형 태양전지는, 이하의 (1) ~ (8)에 설명한 효과를 이루는 것이 가능하다.

【0105】 (1) 액상 전해질을 구비한 미스마스 감형 태양전지와 비교하고, 실드를 용이하게 행한 것이 가능하다.

【0106】 (2) n형 반도체 전극은 표면에 요철을 갖지만, 이 n형 반도체 전극과 겔 전해질과의 접합 계면이 열 사이클로 박리한 것을 억제한 것이 가능하기 위해(때문에), 겔 전해질을 열 사이클에 있어서 완충층으로서 기능 시키는 것이 가능하다.

【0107】 (3) 요오드의 존재하에서 전해질 조성물을 겔화시키는 것이 가능하기 위해(때문에), 가역적인 산화 환원대로서 I_3^- / I^- (를) 사용한 것이 가능하다.

【0108】 (4) n형 반도체 전극의 세공중에 겔상 전해질이 존재하기 위해(때문에), n형 반도체 전극과 전해질과의 접촉면적을 높게 할 수 있다. 그 결과, 태양전지의 전기 저항을 낮게 한 것이 가능하다.

【0109】 (5) 겔화제로 된 중합체를 부가 반응에 의하고 합성한 것이 가능하기 위해(때문에), 합성시에 부생성물이 생기는 것을 회피할 수 있다. 또, 소량의 중합체로 겔화를 발생시키는 것이 가능하다. 그 결과, 겔 전해질의 전기 전도성을 높게 할 수 있다.

【0110】 (6) 본 발명에 관계된 태양전지는, 신규 전해질을 함유하기 위해(때문에), 태양전지를 장기간에 걸쳐 사용하거나, 태양전지의 온도가 태양광의 조사에 의하고 상승한 때에도, 겔 전해질의 조성을 안정에 유지한 것이 가능하다.

【0111】 (7) 상기 (4) ~ 상기 (6)에 의하고 태양전지의 에너지 변환 효율을 향상한 것이 가능하다.

【0112】 (8) 상기 원소 A를 함유한 화합물과 상기 할로겐 함유 화합물은, 부가 반응에 의하고 중합되고 화학적에 결합된다. 이 때에, 태양전지의 온도가 태양광의 조사로 50 ~ 70℃ 정도에 상승한 때에 겔상 전해질에 상전이가 생기는 것을 회피한 것이 가능하다. 그 결과, 온도 상승시의 액 누출을 방지한 것이 할 수 있음과 동시에, 온도 상승시에도 높은 에너지 변환 효율을 유지한 것이 가능하다.

【0113】 (9) 본 발명에 관계된 태양전지는 색소에 의하고 착색된 빛을 투과한 기관으로 된다. 또, 광투과성의 특징으로부터 휴대 단말의 액정 또는 EL 표시 상부에 태양전지 셀을 편입한 것도 가능하다.

【0114】 본 발명에 관계된 태양전지에 사용된 전해질 조성물에 있어, 상기 원소 A 함유 화합물으로서 상기의 화 16 ~ 화 22에 나타나는 화합물로부터 선택된 1 종류 이상의 화합물을 사용할까, 상기 할로겐 함유 화합물로서 상기의 화 16 ~ 화 22에 나타나는 화합물로부터 선택된 1 종류 이상의 화합물을 사용할까, 상기 원소 A 함유 화합물 및 상기 할로겐 함유 화합물로서 상기의 화 16 ~ 화 22에 나타나는 화합물로부터 선택된 1 종류 이상의 화합물을 각각 사용한 것에 의하고, 원소 A 함유 화합물과 할로겐 함유 화합물의 부가 반응 및 상

가 반응에 의하고 형성된 중합체간의 물리적인 상호 작용에 의하고 전해질 조성물을 겔화한 것이 가능하기 위해(때문에), 전해질중의 중 양을 절감한 것이 가능하다. 그 결과, 겔 전해질의 전기 전도성을 향상한 것이 가능하기 위해(때문에), 태양전지의 에너지 변환 효율을 높일 수 있다. 또, 상기 원소 A 함유 화합물과 할로겐 함유 화합물이 화학적인 결합을 이음하고 중합되고 있기 위해(때문에), 태양전지의 온도 상승시 한 때에 겔상 전해질에 상전이가 생기는 것을 회피한 것이 가능하다. 그 결과, 온도 상승시의 액 누출이 방지되고, 온도 상승시 높은 에너지 변환 효율이 유지된 태양전지를 실현한 것이 가능하다.

【0115】 또, 본 발명에 관계된 다른 전해질 조성물은, 가역적인 산화 환원대를 포함한 전해질과, 상기 전해질에 용해된 할로겐 함유 화합물과, 상기 전해질에 용해된과 동시에 상기 할로겐 함유 화합물과 오늄(onium)염을 형성한 것이 가능하다. 1 등급 아미노기, 2 등급 아미노기 및 3 등급 아미노기로 된 군으로부터 선택된 적어도 1 종류의 질소 함유기를 갖는 화합물을 구비한다.

【0116】 이와 같은 전해질 조성물을 이용한 미스마스 감형 태양전지에 있어서는, 겔 전해질종의 겔화제가, 즉 상기 질소 함유기를 갖는 화합물과 할로겐 함유 화합물로부터 형성된 오늄(onium)염의 중합체가, 태양광을 흡수한 것을 억제한 것이 가능하기 위해(때문에), 겔 전해질의 투명도를 높게할 수 있다. 따라서, 태양전지에 조사된 태양광중의 광전 변환에 기여한 태양광의 비율을 높게할 수 있음과 동시에, 상기 오늄(onium)염의 중합체가 태양광에 의하고 떨어지는 것을 억제한 것이 가능하기 위해(때문에), 태양전지의 에너지 변환 효율을 높게할 수 있다.

【0117】

【실시예】 이하, 본 발명의 실시예를 도면을 참조하고 상세히 설명한다.

【0118】 (실시예 1) 평균 1차 입경이 30nm의 고순도 산화 티탄(아나타제)분말에 질산을 첨가한 후, 순수한 물과 함께 혼련하고, 또한 계면활성제로 안정화시켰던 페이스트를 제작했다. 유리 기판상에 형성된 치밀한 부분의 위에 이 페이스트를 스크린 인쇄법으로 인쇄하고, 온도 450℃로 열처리를 행한 것에 의하고, 산화 티탄(아나타제)입자로 된 두께 2μm의 n형 반도체 전극을 형성했다. 이 스크린 인쇄와 열처리를 여러 차례 반복, 최종적으로 불소 도프 한 산화 주석 도전막 2 (투명 도전막 2) 위에 두께 8μm의 아나타제 상으로 된 산화 티탄 입자 3으로 된 n형 반도체 전극 4를 형성했다. 이 n형 반도체 전극 4의 라후네스파쿠탄은 1500이었다. 라후네스파쿠탄은, 기판의 투영 면적에 대하다, 질소 흡착량으로부터 구했다.

【0119】 뮌이어, 시스 비스(시오시아나트)-N, N-비스 (2, 2'-지피리질 4, 4'-디카르복실산) - 루테늄(II)이수 화물) 의 3×10⁻⁴ M 건조 에틸알콜 용액 (온도 약 80℃) 에 4시간 침지한 후, 아르곤 기류중에서 끌어올리는 것에 의하고, n형 반도체 전극 4 표면에 색소인 루테늄 착체를 당지시켰다.

【0120】 대향 전극 5로서 백금을 붙였던 불소 도프 산화석 전극 6 (도전막 6) 을 형성한 유리 기판 7을, 직경이 15μm의 스페이서를 이용하고 전술의 n형 반도체 전극 4를 제작한 기판 1 위에 설치하고, 주위를 전해액 주입구를 남겨 두고 에폭시계 수지 8로 굳히고 고정했다.

【0121】 얻어진 광전 변환 소자 유닛의 단면을 그림 1의 (a)에 나타낸다.

【0122】 1-메틸 3-푸로필이미다조리움아이오다이드에, 요오드화 테트라 프로필 암모늄 0.5M, 요오드화 칼륨 0.02M 및 요오드 0.09M을 용해시키고, 전해질을 조제했다. 이 전해질 10g에, N을 함유한 화합물인 폴리 (4-비닐 피리딘) 0.3g를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에, 유기 브롬화물인 1, 6-지부르모헥시산을 0.3g 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0123】 그림 1의 (b), (c)에 나타내도록, 광전 변환 소자 유닛의 개구부에 주입구 9로부터 전해질 조성물 10을 주입하고, 전해질 조성물 10을 n형 반도체 전극 4에 침투시킴과 동시에, n형 반도체 전극 4와 산화석 전극 6 (도전막 6) 의 간에 주입했다.

【0124】 계속되고, 그림 1의 (d)에 나타내도록, 광전 변환 소자 유닛의 개구부를 에폭시 수지 11로 봉구 한 후, 60℃로 30분간 핫 플레이트로 가열한 것에 의하고, 광전 변환 소자, 즉 색소 증강형 태양전지를 제조했다. 얻어진 태양전지의 단면을 그림 2에 나타낸다.

【0125】 즉, 유리 기판 1 위에는, 투명 도전막 2가 형성되고 있다. 투명한 n형 반도체 전극 4는, 상기 투명 도전막 2 위에 형성된다. 이 반도체 전극 4는, 미립자 3의 집합체이기 위해(때문에), 극히 표면적이 크다. 또, 상기 반도체 전극 4의 표면에는 색소가 단 분자 흡착하고 있다. 투명 반도체 전극 4의 표면은 수지상 구조와 같이 자기 상사성을 갖고 있던 차원 분열 도형 형상으로 하는 것이 가능하다. 대향 전극 5는, 유리 기판 7과, 상기 유리 기판 7의 표면중 상기 반도체 전극 4라고 대향한 표면에 형성된 도전막 6으로 구성된다. 겔상 전해질 10은, 상기 반도체 전극 4 중(속)의 세공으로 유지됨과 동시에, 상기 반도체 전극 4와 상기 도전막 6과의 사이에 개재된다. 이와 같은 미스마스 감형 태양전지로는, 상기 유리 기판 1 측에서 입사한 빛 12를 n형 반도체 전극 4의 표면에 흡착되고 있는 색소가 흡수한 후, 상기 색소가 n형 반도체 전극 4에 전자를 건네줌과 동시에, 상기 색소가 겔상 전해질 10에 홀을 건네주는 것에 의하고 광전 변환을 행한다.

【0126】 (실시예 2) 1-메틸 3-푸로필이미다조리움아이오다이드에 요오드 0.03M을 용해시키고, 전해질을 조제했다. 이 전해질 10g에, N을 함유한 화합물인 폴리 (4-비닐 피리딘) 0.3g를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에, 유기 브롬화물인 1, 6-지부르모헥시산을 0.3g 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0127】 이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시예 1이라고 똑같이 하고 색소 증강형 태양전지를 제조했다.

【0128】 (실시예 3) 1-메틸 3-푸로필이미다조리움아이오다이드에 요오드 0.03M을 용해시키고, 전해질을 조제했다. 이 전해질 10g에, N을 함유한 화합물이다 4, 4-비피리질 0.3g를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에, 유기 브롬화물인 1, 2, 4, 5-테트라 키스 (브로모 메틸) 벤젠을 0.3g 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

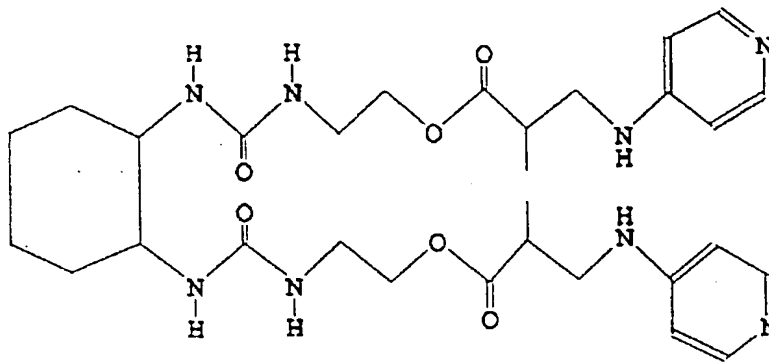
【0129】 이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시예 1이라고 똑같이 하고 색소 증강형 태양전지를 제조했다.

【0136】 (실시 예 4) 2-이소시아나트메틸메타크릴레이트 310.3 g (2 mol) 와 디아미노 시클로 헥산 114 g (1 mol) 를 혼합하고, 1 L 의 디클로메탄에 용해시켰다. 이 용액을 교반하면서 중합 금지제를 3 g 의 촉매를 가했다. 이것을 증발기로 감압 농축한 중 1, 2-비스 (메타크릴로일 옥시 에틸 우레이드) 시클로 헥산 (분자량 422) 이 300 g 얻어졌다. 얻어진 물질을 211 g (0.5 mol) 와 4-아미노 피리딘 94 g (1 mol) 를 용매 톨루엔 1 L 증(속)에서 혼합했다. 그 후, 1 시 간 환류하고, 증발기로 감압 농축한 정 정적물 A 를 수율 70 %로 얻었다. 목적물 A 의 화학식을 하기 화 26 식에 나타낸다.

【0131】 화 26 에 표현된 질소 함유 유기물 0.1 g 와, 1-메틸 3-푸르필이미다조라온아이오다이드 (전기 전도성 물질) 10 g 와, 요오드 0.1 g 와, 1,2,4,5-테트라 키스 브로모 메틸 벤젠 (할로겐 함유 화합물) 0.1 g 를 혼합하고, 용액을 조제한 점, 용액은 결화하고 결상 전해질 조성물을 얻었다. 그 후, 이 결상 전해질 조성물을 60도로 10분간 가열했다. 또, 이 결상 전해질 조성물은, 80도에 가열 되고도 결화 상태가 무너지지 않았던 것을 확인했다.

【0132】

【화 26】



【0133】 (실시 예 5) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g 에, 전술한 화 16로 표현되고, R¹⁰¹ 피리달 기로, R²⁷¹ 메틸 렌 옥시드로, R³⁰¹ s-브틸 기로, R⁴⁷¹ 옥타데실 기인 화합물을 0.3 g 를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에 1, 2, 4, 5-테트라 키스 (브로모 메틸) 벤젠을 0.3 g 용해시키는 것에 의하고, 결 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0134】 이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증강형 태양전지를 제조했다.

【0135】 (실시 예 6) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g 에, 전술한 화 17로 표현되고, R¹⁰¹ 피리달 기로, R¹⁷¹ 피리 달 기로, R⁵⁷¹ 옥시드로, R⁶⁰¹ s-브틸 기로, R⁷⁰¹ s-브틸 기로, R⁸⁰¹ 도데시렌으로, R⁹⁷¹ 옥시드인 화합물을 0.3 g 를 용 해시켰다. 그 후, 그 용액에 지부르모헥산을 0.3 g 용해시키는 것에 의하고, 결 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0136】 이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증강형 태양전지를 제조했다.

【0137】 (실시 예 7) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g 에, 전술한 화 18로 표현되고, R¹⁰¹ 피리달 기로, R¹⁰⁰¹ 옥탈 기로, R¹¹⁰¹ 카르보닐인 화합물을 0.3 g 를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에 1, 2, 4, 5-테트라 키스 (브로모 메틸) 벤젠을 0.3 g 용해시키는 것에 의하고, 결 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0138】 이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증강형 태양전지를 제조했다.

【0139】 (실시 예 8) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g 에, 전술한 화 19로 표현되고, R¹⁰¹ 피리달 기로, R¹⁷¹ 피리 달 기로, R¹²⁷¹ 운데시렌으로, R¹³⁰¹ 운데시렌인 화합물을 0.3 g 를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에 자요도헥산을 0.3 g 용해 시키는 것에 의하고, 결 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0140】 이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증강형 태양전지를 제조했다.

【0141】 (실시 예 9) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g 에, 전술한 화 20로 표현되고, R¹⁰¹ 피리달 기로, R¹⁷¹ 피리 달 기로, R¹⁴⁷¹ 카르보닐로, R¹⁵⁷¹ 카르보닐로, R¹⁶⁰¹ 디씨 렌으로, R¹⁷⁰¹ 디씨 렌인 화합물을 0.3 g 를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에 지부르모헥산을 0.3 g 용해시키는 것에 의하고, 결 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0142】 이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증강형 태양전지를 제조했다.

【0143】 (실시 예 10) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g 에, 전술한 화 21로 표현되고, R¹⁰¹ 피리달 기로, R¹⁷¹ 피 리달 기로, R¹⁸⁰¹ 디씨 렌으로, R¹⁹⁷¹ 디씨 렌인 화합물을 0.3 g 를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에 지부르모헥산을 0.3 g 용해 시키는 것에 의하고, 결 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0144】 이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증강형 태양전지를 제조했다.

【0145】 (실시 예 11) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g 에, 전술한 화 22로 표현되고, R¹⁰¹ 피리달 기로, R¹⁷¹ 피 리달 기로, R²⁰⁰¹ 카르보닐로, R²¹⁰¹ 노니렌으로, R²²⁷¹ 카르보닐인 화합물을 0.3 g 를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에 지부르드 헥산을 0.3 g 용해시키는 것에 의하고, 결 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

·[0146] 이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0147】(실시 예 12) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g에 4, 4'-비피리질을 0.3 g를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에 전술한 화 16로 표현되고, R¹⁰¹ 브롬으로, R²²¹ 메틸렌 옥시드로, R³⁰¹ s-브틸 기로, R⁴²¹ 옥타데실 기인 할로겐 함유 화합물을 0.3 g 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0148】이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0149】(실시 예 13) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g에 비피리질을 0.3 g 용해시켰다. 그 후, 이 용액에, 전술한 화 17로 표현되고, R¹⁰¹ 브롬으로, R¹⁷¹ 브롬으로, R⁵²¹ 옥시드로, R⁶⁰¹ s-브틸 기로, R⁷⁰¹ s-브틸 기로, R⁸⁰¹ 도데시렌으로, R⁹²¹ 옥시드인 할로겐 함유 화합물을 0.3 g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0150】이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0151】(실시 예 14) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g에 타피리진을 0.3 g를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에 전술한 화 18로 표현되고, R¹⁰¹ 요오드로, R¹⁰⁰¹ 옥틸 기로, R¹¹⁰¹ 카르보닐인 할로겐 함유 화합물을 0.3 g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0152】이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0153】(실시 예 15) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g에 비피리질을 0.3 g를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에 전술한 화 19로 표현되고, R¹⁰¹ 브롬으로, R¹⁷¹ 브롬으로, R¹²²¹ 운데시렌으로, R¹³⁰¹ 운데시렌인 할로겐 함유 화합물을 0.3 g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0154】이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0155】(실시 예 16) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g에 비피리질을 0.3 g를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에 전술한 화 20로 표현되고, R¹⁰¹ 브롬으로, R¹⁷¹ 브롬으로, R¹⁴²¹ 카르보닐로, R¹⁵²¹ 카르보닐로, R¹⁶⁰¹ 디씨 렌으로, R¹⁷⁰¹ 디씨 렌인 할로겐 함유 화합물을 0.3 g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0156】이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0157】(실시 예 17) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g에 타피리진을 0.3 g를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에 전술한 화 21로 표현되고, R¹⁰¹ 브롬으로, R¹⁷¹ 브롬으로, R¹⁸⁰¹ 디씨 렌으로, R¹⁹²¹ 디씨 렌인 할로겐 함유 화합물을 0.3 g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0158】이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0159】(실시 예 18) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g에 비피리질을 0.3 g를 용해시켰다. 그 후, 그 용액에 전술한 화 22로 표현되고, R¹⁰¹ 염소로, R¹⁷¹ 염소로, R²⁰⁰¹ 카르보닐로, R²¹⁰¹ 노니렌으로, R²²²¹ 카르보닐인 할로겐 함유 화합물을 0.3 g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0160】이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0161】(실시 예 19) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g에 P를 함유한 화합물인 폴리비닐 페닐 디페닐 포스핀을 0.5 g를 용해시켰다. 그 후, 이 용액에, 유기 할로겐화 물건인 1, 6-지부르모헥시산을 0.5 g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0162】이와 같은 전해질 조성물을 이용하고, 또한 겔화를 위한 열처리 온도를 100℃에 한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0163】(실시 예 20) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g에 P를 함유한 화합물인 1, 5-비스(디페닐)포스피노 펜텐을 0.3 g를 용해시켰다. 그 후, 이 용액에, 유기 할로겐화 물건인 에피부르모히도린오리고마를 0.3 g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0164】이와 같은 전해질 조성물을 이용하고, 또한 겔화를 위한 열처리 온도를 100℃에 한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0165】(실시 예 21) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g에 S를 함유한 화합물인 폴리비닐 페닐 페닐 티오에테르를 0.1 g를 용해시켰다. 그 후, 이 용액에, 유기 할로겐화 물건인 에피부르모히도린오리고마를 0.3 g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0166】이와 같은 전해질 조성물을 이용하고, 또한 겔화를 위한 열처리 온도를 100℃에 한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0167】(실시 예 22) 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 전해질 10 g에 S를 함유한 화합물인 디에틸 슬피드를 1 g를 용해시켰다. 그 후, 이 용액에, 유기 할로겐화 물건인 에피부르모히도린오리고마를 0.3 g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0163】 이와 같은 전해질 조성물을 이용하고, 또한 결화를 위한 열처리 온도를 100℃에 한 것 이외는, 전술한 실시 예1이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0169】 (실시 예23) 실시 예1로 설명한 것과 동일한 전해질 10g에 N을 함유한 화합물인 폴리비닐 피리딘과 P를 함유한 화합물인 폴리비닐 페닐 디페닐 포스핀과의 혼합물 0.3g를 용해시켰다. 그 후, 이 용액에, 유기 할로겐화 물질인 지오우화 프로판을 0.3g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0170】 이와 같은 전해질 조성물을 이용하고, 또한 결화를 위한 열처리 온도를 100℃에 한 것 이외는, 전술한 실시 예1이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0171】 (실시 예24) 실시 예1로 설명한 것과 동일한 전해질 10g에 N을 함유한 화합물인 폴리비닐 이미다졸을 0.3g를 용해시켰다. 그 후, 이 용액에, 유기 염화물인 에피쿠롤히도린오리고마를 0.3g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0172】 이와 같은 전해질 조성물을 이용하고, 또한 결화를 위한 열처리 온도를 100℃에 한 것 이외는, 전술한 실시 예1이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0173】 (실시 예25) 실시 예1로 설명한 것과 동일한 전해질 10g에 폴리 알릴 디메틸 아민을 0.3g를 용해시켰다. 그 후, 이 용액에 1, 6-지부르모헥시산을 0.5g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0174】 이와 같은 전해질 조성물을 이용하고, 또한 결화를 위한 열처리 온도를 100℃에 한 것 이외는, 전술한 실시 예1이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0175】 (실시 예26) 실시 예1로 설명한 것과 동일한 전해질 10g에 N을 함유한 화합물인 폴리 벤즈 이미다졸을 0.2g를 용해시켰다. 그 후, 이 용액에, 유기 염화물인 디클로로 헥산과 유기 브롬화물인 지부르모헥시산과의 혼합물 0.3g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0176】 이와 같은 전해질 조성물을 이용하고, 또한 결화를 위한 열처리 온도를 100℃에 한 것 이외는, 전술한 실시 예1이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0177】 (실시 예27) 실시 예1로 설명한 것과 동일한 전해질 10g에 폴리 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트를 0.2g를 용해시켰다. 그 후, 이 용액에 1, 6-지부르모헥시산을 0.4g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0178】 이와 같은 전해질 조성물을 이용하고, 또한 결화를 위한 열처리 온도를 100℃에 한 것 이외는, 전술한 실시 예1이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0179】 (실시 예28) 실시 예1로 설명한 것과 동일한 전해질 10g에 폴리 디알릴 메틸 아민을 0.2g를 용해시켰다. 그 후, 이 용액에 1, 6-지부르모헥시산을 0.4g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0180】 이와 같은 전해질 조성물을 이용하고, 또한 결화를 위한 열처리 온도를 100℃에 한 것 이외는, 전술한 실시 예1이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0181】 (실시 예29) 실시 예1로 설명한 것과 동일한 전해질 10g에 폴리 알릴 아민을 0.2g를 용해시켰다. 그 후, 이 용액에 1, 6-지부르모헥시산을 0.3g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0182】 이와 같은 전해질 조성물을 이용하고, 또한 결화를 위한 열처리 온도를 100℃에 한 것 이외는, 전술한 실시 예1이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0183】 (실시 예30) 실시 예1로 설명한 것과 동일한 전해질 10g에 트리스 2 아미노 에틸 아민을 0.2g를 용해시켰다. 그 후, 이 용액에 1, 6-지부르모헥시산을 0.3g를 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0184】 이와 같은 전해질 조성물을 이용하고, 또한 결화를 위한 열처리 온도를 100℃에 한 것 이외는, 전술한 실시 예1이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0185】 (실시 예31) 99.5 중량%의 1-메틸 3-푸르필이미다조리움아이오다이드와 0.5 중량%의 물으로 된 혼합 용제에, 요오드 0.09M을 용해시켰다. 얻어진 용액 10g에 폴리 (4-비닐 피리딘) 0.2g를 용해시켰던 후, 1, 6-지부르모헥시산을 0.2g 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다.

【0186】 이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예1이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0187】 (실시 예32) 1-메틸 3-푸르필이미다조리움아이오다이드에 프로필렌 카보네이트를 첨가하고, 얻어진 용매에 요오드화 테트라 프루필 암모늄 0.5M 및 요오드 0.09M을 용해시켰다. 얻어진 용액 10g에 폴리 (4-비닐 피리딘) 0.3g를 용해시켰던 후, 1, 6-지부르모헥시산을 0.3g 용해시키는 것에 의하고, 겔 전해질 전구체인 전해질 조성물을 얻었다. 이 전해질 조성물중의 프루필렌 카보네이트의 함유량은, 20 중량%이었다.

【0188】 이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예1이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

•

【0191】 (실시 예 34) 1-메틸 3-부틸피리미다조리온아이오다이드 및 1-메틸 3-부틸피리미다조리온아이오다이드로 된 용매에

【0192】 이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0194】전술한 실시 예 1로 설명한 것과 동일한 공전 변환 소자 유닛의 개구부에 주입구로부터 전해질 조성물을 주입하고, 전해질 조성물을 n 형 반도체 전극에 침투시킴과 동시에, n 형 반도체 전극과 산화석 전극(도전막)의 간에 주입했다.

【0196】(비교 예 2) 아세트니트릴에, 요오드화 리튬 0.5M 및 요오드 0.05M을 용해시키고, 전해질을 조제했다. 이 전해질 0 중량% (90g)에 10 중량% (10g)의 폴리(4-비닐 피리딘) (본자량이 10000)를 첨가한 점, 폴리(4-비닐 피리딘)가 아세트니트릴에 용해하지 않았기 때문에, 전해질 조성물을 얻을 수 있지 않았다.

【0198】 이와 같은 전해질 조성물을 이용한 것 이외는, 전술한 실시 예 1 이라고 똑같이 하고 색소 증감형 태양전지를 제조했다.

【0199】 얻어진 실시 예 1 ~ 34 및 비교 예 1, 3의 태양전지를 분해하고, 전해질의 상태를 확인한 점 전해질은 결화하고 있다.

【0200】또, 실시 예 1 ~ 34 및 비교 예 1, 3의 태양전지에 관하여, 의사 태양광을 100mW/cm^2 의 강도로 조사한 때의 에너지 변환율을 구하고, 그 결과를 하기 표 1, 2에 나타낸다. 뒤이어, 실시 예 1 ~ 34 및 비교 예 1, 3의 태양전지를 100°C 로 1개월간 저장

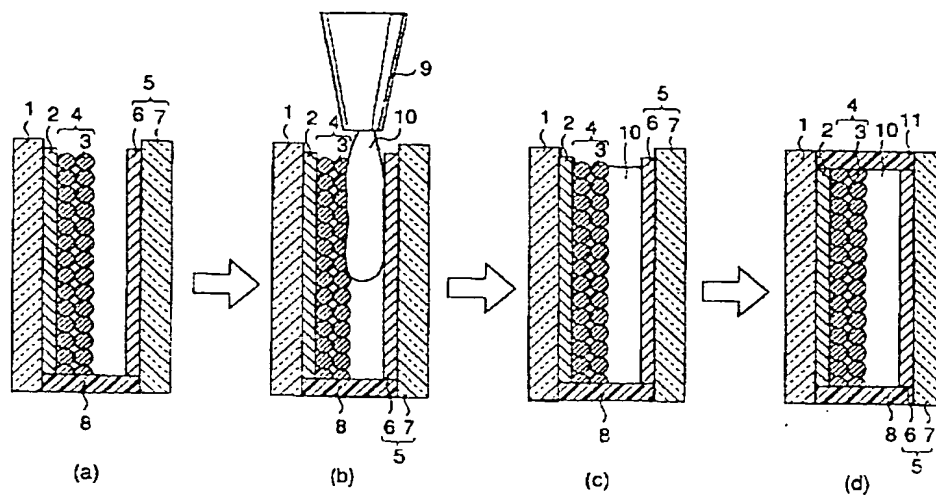
후, 의사 태양광을 100mW/cm^2 의 강도로 조사한 때의 에너지 변환 효율을 구하고, 이것을 저장전지의 에너지 변환 효율과 비교하고, 저하율이 10%미만의 것을 A로 하여, 저하율이 10~50%의 것을 B로 하여, 저하율이 50%를 초과한 것을 C로 하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

【0201】

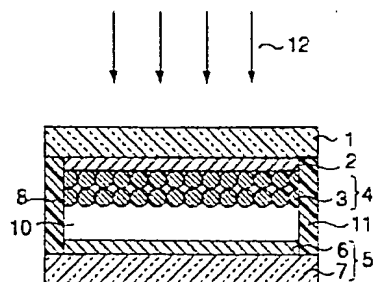
【五 1】

【
느
【
은
【
【
점수
【
【
【
【

- 1 ... 유리 기판,
 2 ... 투명 도전막,
 4 ... 반도체 전극,
 5 ... 대향 전극,
 6 ... 도전막,
 7 ... 유리 기판,
 10 ... 겔상 전해질,
 12 ... 입사광.
- 【그림 1】



【그림 2】



제1페이지의 계속

(72)발명자 요네키즈 마키

카나가와현 가와사키시 사이와이구 고우카이 도시바 정 1 번지 주
 식 회사 도시바 연구 개발 센터내

(72)발명자 급류 슈지

카나가와현 가와사키시 사이와이구 고우카이 도시바 정 1 번지 주
 식 회사 도시바 연구 개발 센터내